

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-241386  
(P2003-241386A)

(43) 公開日 平成15年8月27日 (2003.8.27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 65 頁)

(21) 出願番号 特願2002-362629(P2002-362629)

(22) 出願日 平成14年12月13日 (2002. 12. 13)

(31) 優先権主張番号 特願2001-380104(P2001-380104)

(32) 優先日 平成13年12月13日 (2001. 12. 13)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2001-380105(P2001-380105)

(32) 優先日 平成13年12月13日 (2001. 12. 13)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005201  
富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 漢那 慎一  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 水谷 一良  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647  
弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 160nm以下、特にF2エキシマレーザー光 (157nm) の露光光源の使用に好適なポジ型レジスト組成物を提供することであり、具体的には157nmの光源使用時に十分な透過性を示し、デフォーカスラチチュードが広く、ラインエッジラフネスが発生し難く、現像液で現像した際にレジスト膜が実質的に完全に溶解してネガ化の懸念がなく、ラインアンドスペースパターンの裾引きが小さいポジ型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 (A) ポリマー骨格の主鎖及び／又は側鎖にフッ素原子が置換した構造を有し、且つ酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度を増大する基を有するフッ素基含有樹脂及び (B) 活性光線又は放射線の照射により、酸を発生する酸発生剤を含有し、且つ (B) 酸発生剤が芳香環を有さないスルホニウム塩又はフェナシルスルホニウム塩構造を有する化合物であることを特徴とするポジ型レジスト組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリマー骨格の主鎖及び／又は側鎖にフッ素原子が置換した構造を有し、且つ酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度を増大する基を有するフッ素基含有樹脂及び (B) 活性光線又は放射線の照射により、酸を発生する酸発生剤を含有し、且つ (B) 酸発生剤が芳香環を有さないスルホニウム塩又はフェニルスルホニウム塩構造を有する化合物であることを特徴とするポジ型レジスト組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、超LSI、高容量マイクロチップの製造などのマイクロリソグラフィプロセスや、その他のフォトファブリケーションプロセスに好適に用いられるポジ型レジスト組成物に関するものである。更に詳しくは、160nm以下の真空紫外光を使用して高精細化したパターンを形成し得るポジ型レジスト組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造においては、クォーターミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。パターンの微細化を図る手段の一つとして、レジストのパターン形成の際に使用される露光光源の短波長化が知られている。

【0003】例えば64Mビットまでの集積度の半導体素子の製造には、現在まで高圧水銀灯のi線(365nm)が光源として使用されてきた。この光源に対応するポジ型レジストとしては、ノボラック樹脂と感光物としてのナフトキノンジアジド化合物を含む組成物が、数多く開発され、0.3μm程度までの線幅の加工においては十分な成果をおさめてきた。また256Mビット以上集積度の半導体素子の製造には、i線に代わりKrFエキシマレーザー光(248nm)が露光光源として採用されてきた。更に1Gビット以上の集積度の半導体製造を目的として、近年より短波長の光源であるArFエキシマレーザー光(193nm)の使用、更には0.1μm以下のパターンを形成する為にF2エキシマレーザー光(157nm)の使用が検討されている。

【0004】これら光源の短波長化に合わせ、レジスト材料の構成成分及びその化合物構造も大きく変化している。即ち従来のノボラック樹脂とナフトキノンジアジド化合物を含むレジストでは、248nmの遠紫外領域における吸収が大きいため、光がレジスト底部まで十分に到達しにくくなり、低感度でテーパー形状のパターンしか得られなかった。このような問題を解決する為、248nm領域での吸収の小さいポリ(ヒドロキシステレン)を基本骨格とし酸分解基で保護した樹脂を主成分として用い、遠紫外光の照射で酸を発生する化合物(光酸発生剤)を組み合わせた組成物、所謂化学増幅型レジ

ストが開発されるに至った。化学増幅型レジストは露光部に発生した酸の触媒分解反応により、現像液に対する溶解性を変化させる為、高感度で高解像度なパターンを形成することができる。

【0005】しかしながら、ArFエキシマレーザー光(193nm)を使用した場合、芳香族基を有する化合物が本質的に193nm波長領域に大きな吸収を有する為、上記化学増幅型レジストでも十分な性能は得られなかった。

10 【0006】この問題に対し、ポリ(ヒドロキシステレン)を基本骨格とする酸分解性樹脂を、193nmに吸収を持たない脂環式構造をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した酸分解性樹脂に代え、化学増幅型レジストの改良が図られている。

【0007】しかしながら、F2エキシマレーザー光(157nm)に対しては、上記脂環型樹脂においても157nm領域の吸収が大きく、目的とする0.1μm以下のパターンを得るには不十分であることが判明した。これに対し、フッ素原子(パーフルオロ構造)を導入した樹脂が157nmに十分な透明性を有することが非特許文献1(Proc. SPIE, Vol.3678, 13頁(1999))にて報告され、有効なフッ素樹脂の構造が非特許文献2(Proc. SPIE, Vol.3999, 330頁(2000))、非特許文献3(同357頁(2000))、非特許文献4(同365頁(2000))、特許文献1(WO-00/17712号)等に提案されるに至っている。但しこれらフッ素樹脂を有するレジストは、耐ドライエッチング性は必ずしも十分とは言えず、またパーフルオロ構造に由来する特異な撥水、撥油特性の為、塗布性(塗布面の均一性)の改良、及び現像欠陥の抑制も望まれていた。特許文献2(欧州特許出願公開第1041442A1号明細書)、特許文献3(欧州特許出願公開第1113334A1号明細書)、特許文献4(欧州特許出願公開第1207423A1号明細書)には、酸発生剤としてスルホニウム塩系化合物を含有するポジ型レジスト組成物が記載されている。しかしながら、従来のレジスト組成物は、デフォーカスラチチュード、ネガ化、ラインエッジラフネス、ラインアンドスペースパターンの裾引きについて、改良が望まれていた。

40 【0008】即ち、パターンの加工寸法が微細化し、リソグラフィの解像力が限界するようになると、十分なデフォーカスラチチュードを確保することが困難になるため、デフォーカスラチチュードが広いレジストが一層望まれるようになってきた。ここで、デフォーカスラチチュードが広いレジストとは、焦点ずれに伴うライン幅の変動が小さいものを言う。

50 【0009】また、パターンの加工寸法が微細化し、画像形成のコントラストが不足してくると、未露光部、露光部の境界領域が曖昧となり、ラインパターンのエッジの均一性(ラインエッジラフネス)の悪化が顕著となる

ため、この解決が望まれるようになった。

【0010】

【非特許文献1】プロス・エスピーアイイー (Proc. SP IE.) Vol.3678, 13頁 (1999)

【非特許文献2】プロス・エスピーアイイー (Proc. SP IE.) Vol.3999, 330頁 (2000)

【非特許文献3】プロス・エスピーアイイー (Proc. SP IE.) Vol.3999, 357頁 (2000)

【非特許文献4】プロス・エスピーアイイー (Proc. SP IE.) Vol.3999, 365頁 (2000)

【特許文献1】国際公開第00/17712号パンフレット (WO-00/17712号)

【特許文献2】欧州特許出願公開第1041442A1号明細書

【特許文献3】欧州特許出願公開第1113334A1号明細書

【特許文献4】欧州特許出願公開第1207423A1号明細書

【0011】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、160nm以下、特にF2エキシマレーザー光 (157nm) の露光光源の使用に好適なポジ型レジスト組成物を提供することであり、具体的には157nmの光源使用時に十分な透過性を示し、デフォーカスラチチュードが広く、現像液で現像した際にレジスト膜が実質的に完全に溶解してネガ化の懸念がないポジ型レジスト組成物を提供することにある。また、157nmの光源使用時に十分な透過性を示し、デフォーカスラチチュードが広く、ラインエッジラフネスが発生し難く、ラインアンドスペースパターンの裾引きの小さいポジ型レジスト組成物を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記諸特性に留意し鋭意検討した結果、本発明の目的が以下の特定の組成物を使用することで見事に達成されることを見出し、本発明に到達した。即ち、本発明は下記構成である。

【0013】(1) (A) ポリマー骨格の主鎖及び／又は側鎖にフッ素原子が置換した構造を有し、且つ酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度を増大する基を有するフッ素基含有樹脂及び (B) 活性光線又は放射線の照射により、酸を発生する酸発生剤を含有し、且つ (B) 酸発生剤が芳香環を有さないスルホニウム塩又はフェナシルスルホニウム塩構造を有する化合物であることを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【0014】以下に好ましい態様を記載する。

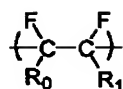
(2) (A) の樹脂が、パーフルオロアルキレン基、パーフルオロアリーレン基から選択される部位を、ポリマー骨格の主鎖に少なくとも一つ有するか、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアリール基、ヘキサフルオロ-2-ブロパノール基、及びヘキサフルオロ-2-ブロパノール基のOH基を保護した基から選択される部位を、ポリマー骨格の側鎖に少なくとも一つ有するフッ素基含有樹脂であることを特徴とする前記(1)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0015】(3) (A) の樹脂が、一般式(I)～(X)で示される繰返し単位を少なくとも一つ有することを特徴とする前記(1)又は(2)に記載のポジ型レジスト組成物。

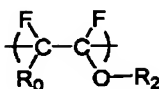
【0016】

【化1】

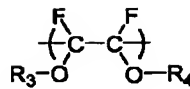
5



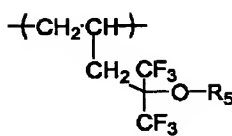
(I)



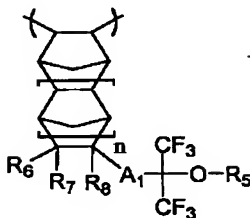
(II)



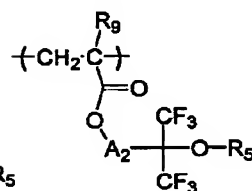
(III)



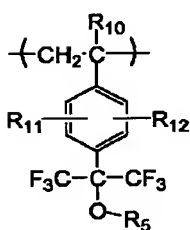
(IV)



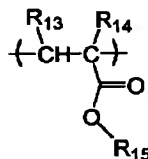
(V)



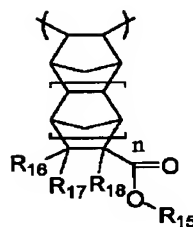
(VI)



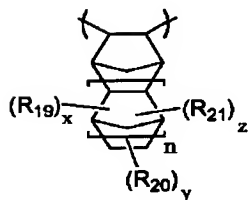
(VII)



(VIII)



(IX)

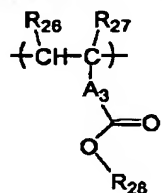


(X)

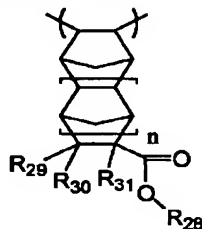
【0017】式中、 $\text{R}_0$ 、 $\text{R}_1$ は水素原子、フッ素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基もしくはアリール基を表す。尚、置換基を有するパーフルオロアルキル基とは、パーフルオロアルキル基の少なくとも1つのフッ素原子が他の原子又は基で置換された基を意味する。以下、同様。 $\text{R}_2 \sim \text{R}_4$ は置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基もしくはアリール基を表す。また $\text{R}_0$ と $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_0$ と $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ と $\text{R}_4$ が結合し環を形成しても良い。 $\text{R}_5$ は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、単環又は多環のシクロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基を表す。 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$ は同じでも異なっても良い、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アルコキシ基を表す。 $\text{R}_9$ 、 $\text{R}_{10}$ は同じでも異なっても良い、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロア

ルキル基を表す。 $\text{R}_{11}$ 、 $\text{R}_{12}$ は同じでも異なっても良い、水素原子、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アシル基又は置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。 $\text{R}_{13}$ 、 $\text{R}_{14}$ は同じでも異なっても良い、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。 $\text{R}_{15}$ はフッ素原子を有する、アルキル基、単環又は多環のシクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。 $\text{R}_{16}$ 、 $\text{R}_{17}$ 、 $\text{R}_{18}$ は同じでも異なっても良い、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アルコキシ基、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_{15}$ を表す。 $\text{R}_{19}$ 、 $\text{R}_{20}$ 、 $\text{R}_{21}$ は同じでも異なっても良い、水素原子、フッ素原子、フッ素原子を有する、アルキル基、単環又は多環のシクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基もしくはアルコキシ基を表す。但し $\text{R}_{19}$ 、 $\text{R}_{20}$ 、 $\text{R}_{21}$ の

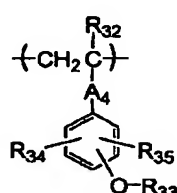
少なくとも一つは水素原子以外の基である。 $A_1$ 、 $A_2$ は、単結合、置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は $-O-CO-R_{22}-$ 、 $-CO-O-R_{23}-$ 、 $-CO-N(R_{24})-R_{25}-$ を表す。 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ は同じでも異なっても良い、単結合、又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基もしくはウレイド基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を表す。 $R_{24}$ は水素原子、置換基を有していても良い、\*10



(XI)



(XII)



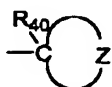
(XIII)

【0020】式中、 $R_{26}$ 、 $R_{27}$ 、 $R_{32}$ は同じでも異なっても良い、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。 $R_{28}$ 、 $R_{33}$ は $-C(R_{36})(R_{37})$

( $R_{38}$ )、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、もしくは式(XIV)の基を表す。

【0021】

【化3】



(XIV)

【0022】 $R_{29}$ 、 $R_{30}$ 、 $R_{31}$ は同じでも異なっても良い、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アルコキシ基、 $-CO-O-R_{28}$ を表す。 $R_{34}$ 、 $R_{35}$ は同じでも異なっても良い、水素原子、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アシル基、又は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。 $R_{36}$ 、 $R_{37}$ 、 $R_{38}$ 、 $R_{39}$ は同じでも異なっても良い、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。 $R_{36}$ 、 $R_{37}$ 、 $R_{38}$ の内の2つ、又は $R_{36}$ 、 $R_{37}$ 、 $R_{38}$ の内の2つが結合して環を形成しても良い。また、形成された環には、オキソ基を含有していてもよい。 $R_{40}$ は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。 $A_3$ 、 $A_4$ は、単結合、置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアル

\*アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。 $n$ は0又は1を表し、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は0～4の整数を表す。

【0018】(4) (A)の樹脂が、更に一般式(XI)～(XIII)で示される繰り返し単位を少なくとも一つ有することを特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0019】

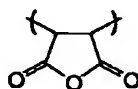
【化2】

キレン基もしくはアリーレン基、又は $-O-CO-R_{22}-$ 、 $-CO-O-R_{23}-$ 、 $-CO-N(R_{24})-R_{25}-$ を表す。 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{25}$ は同じでも異なっても良い、単結合、又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基もしくはウレイド基を有していても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を表す。 $R_{24}$ は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。 $Z$ は炭素原子と伴に単環又は多環の脂環式基を構成する原子団を表す。 $n$ は0又は1を表す。

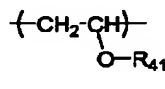
【0023】(5) (A)の樹脂が、更に一般式(XV)～(XVII)で示される繰り返し単位を少なくとも一つ有することを特徴とする前記(1)～(4)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0024】

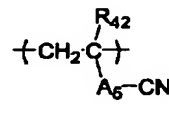
【化4】



(XV)



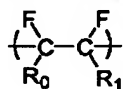
(XVI)



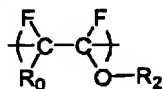
(XVII)

【0025】式中、 $R_{41}$ は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。 $R_{42}$ は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。 $A_5$ は単結合、置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は $-O-CO-R_{22}-$ 、 $-CO-O-R_{23}-$ 、 $-CO-N(R_{24})-R_{25}-$ を表す。 $R_{22} \sim R_{25}$ は上記と同義である。

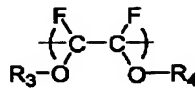
【0026】(6) (A)の樹脂が、下記一般式(I)～(III)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(IV)～(VI)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有することを特徴とする前記(1)\*



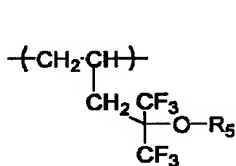
(I)



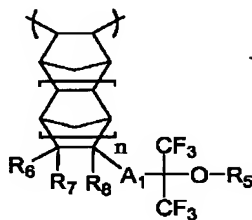
(II)



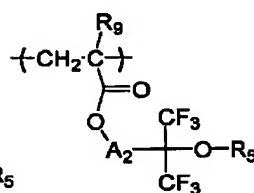
(III)



(IV)



(V)



(VI)

【0028】式中、R<sub>0</sub>、R<sub>1</sub>は水素原子、フッ素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基もしくはアリール基を表す。R<sub>2</sub>～R<sub>4</sub>は置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基もしくはアリール基を表す。またR<sub>0</sub>とR<sub>1</sub>、R<sub>0</sub>とR<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>が結合し環を形成しても良い。R<sub>5</sub>は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、単環又は多環のシクロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基を表す。R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>は同じでも異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アルコキシ基を表す。R<sub>9</sub>は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>は、単結合、置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン

\*～(5)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0027】

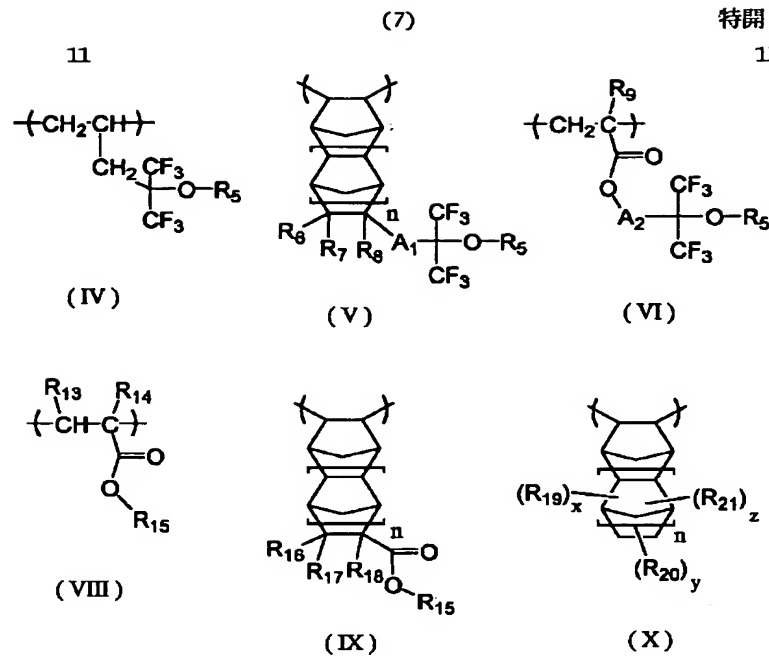
【化5】

基、又は-O-CO-R<sub>22</sub>-、-CO-O-R<sub>23</sub>-、-CO-N(R<sub>24</sub>)-R<sub>25</sub>-を表す。R<sub>22</sub>、R<sub>23</sub>、R<sub>25</sub>は同じでも異なっても良く、単結合、又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基もしくはウレイド基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を表す。R<sub>24</sub>は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。nは0又は1を表す。

【0029】(7) (A)の樹脂が、下記一般式(Iv)～(VI)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(VIII)～(X)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有することを特徴とする前記(1)～(5)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0030】

【化6】



【0031】 $R_5$ は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、単環又は多環のシクロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基を表す。 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ は同じでも異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アルコキシ基を表す。 $R_9$ は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ は同じでも異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。 $R_{15}$ はフッ素原子を有する、アルキル基、単環又は多環のシクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。 $R_{16}$ 、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$ は同じでも異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アルコキシ基、 $-\text{CO}-\text{O}-R_{15}$ を表す。 $R_{19}$ 、 $R_{20}$ 、 $R_{21}$ は同じでも異なっても良く、水素原子、フッ素原子、フッ素原子を有する、アルキル基、単環又は多環のシクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基もしくはアルコキシ基を

20 表す。但し $R_{19}$ 、 $R_{20}$ 、 $R_{21}$ の少なくとも一つは水素原子以外の基である。 $A_1$ 、 $A_2$ は、単結合、置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は $-\text{O}-\text{CO}-R_{22}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-R_{23}-$ 、 $-\text{CO}-\text{N}(R_{24})-R_{25}-$ を表す。 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ は同じでも異なっても良く、単結合、又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基もしくはウレイド基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を表す。 $R_{25}$ は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。 $n$ は0又は1を表し、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は0～4の整数を表す。

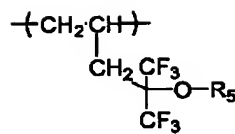
【0032】(8) (A)の樹脂が、下記一般式(I)～(VII)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(XV)～(XVII)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有することを特徴とする前記(1)～(5)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0033】

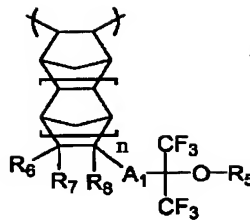
【化7】

(8)

13

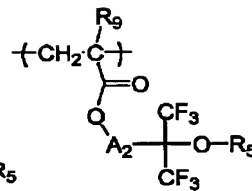


(IV)

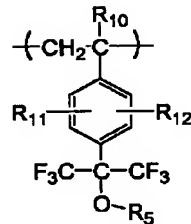


(V)

14



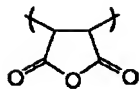
(VI)



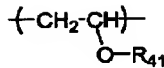
(VII)

【0034】

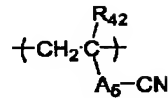
【化8】



(XV)



(XVI)



(XVII)

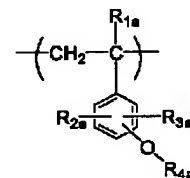
【0035】 $R_5$ は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、単環又は多環のシクロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基を表す。 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ は同じでも異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アルコキシ基を表す。 $R_9$ 、 $R_{10}$ は同じでも異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ は同じでも異なっても良く、水素原子、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アシル基又は置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。 $A_1$ 、 $A_2$ は、単結合、置換基を有していても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_{22}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_{23}-$ 、 $-\text{CO}-\text{N}(\text{R}_{24})-\text{R}_{25}-$ を表す。 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{25}$ は同じでも異なっても良く、単結合、又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基もしくはウレイド基を有していても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を表す。 $R_{24}$ は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。 $n$ は0

又は1を表す。 $R_{41}$ は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。 $R_{42}$ は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。 $A_5$ は単結合、置換基を有していても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_{22}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_{23}-$ 、 $-\text{CO}-\text{N}(\text{R}_{24})-\text{R}_{25}-$ を表す。

【0036】(9) (A)の樹脂が、下記一般式(I A)及び(II A)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有する樹脂であることを特徴とする(1)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0037】

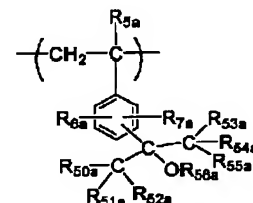
【化9】



(I A)

【0038】

【化10】



(II A)

50

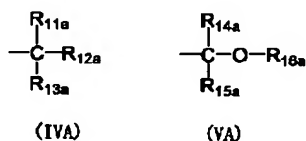


15

【0039】一般式 (I A) 及び (I I A) 中、 $R_{1a}$  及び  $R_{2a}$  は、同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 $R_{3a}$ 、 $R_{4a}$ 、 $R_{5a}$  及び  $R_{7a}$  は、同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシ基又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アルケニル基、アリール基若しくはアラルキル基を表す。 $R_{6a} \sim R_{11a}$  は、同じでも異なってもよく、水素原子、フッ素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。但し、 $R_{6a} \sim R_{11a}$  の内、少なくとも1つは、フッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。 $R_{12a}$  は、水素原子又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基若しくはアルコキシカルボニル基を表す。 $R_{14a}$  は、下記一般式 (I V A) 又は (V A) の基を表す。

【0040】

【化11】

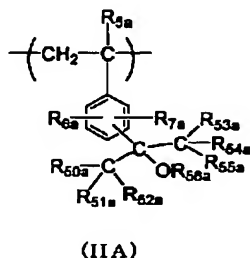


【0041】一般式 (I V A) 中、 $R_{11a}$ 、 $R_{12a}$  及び  $R_{13a}$  は、同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。一般式 (V A) 中、 $R_{14a}$  及び  $R_{15a}$  は、同じでも異なってもよく、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 $R_{16a}$  は、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基若しくはアリール基を表す。 $R_{14a} \sim R_{16a}$  の内の2つが結合し、環を形成してもよい。

【0042】(10) (A) の樹脂が、下記一般式 (I I A) 及び (V I A) で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有する樹脂であることを特徴とする (1) に記載のポジ型レジスト組成物。

【0043】

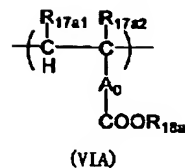
【化12】



【0044】

【化13】

16



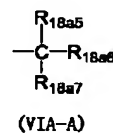
【0045】一般式 (I I A) 中、 $R_{1a}$  は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 $R_{2a}$  及び  $R_{3a}$  は、同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシ基又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アルケニル基、アリール基若しくはアラルキル基を表す。 $R_{6a} \sim R_{11a}$  は、同じでも異なってもよく、水素原子、フッ素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。但し、 $R_{6a} \sim R_{11a}$  の内、少なくとも1つは、フッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。 $R_{12a}$  は、水素原子又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基若しくはアルコキシカルボニル基を表す。一般式 (V I A) 中、 $R_{17a1}$  及び  $R_{17a2}$  は、同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 $R_{18a}$  は、 $-\text{C}(\text{R}_{18a1})(\text{R}_{18a2})$

( $\text{R}_{18a3}$ ) 又は  $-\text{C}(\text{R}_{18a1})(\text{R}_{18a2})(\text{OR}_{18a4})$  を表す。 $R_{18a1} \sim R_{18a4}$  は、同じでも異なってもよく、水素原子又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基若しくはアリール基を表す。 $R_{18a1}$ 、 $R_{18a2}$ 、 $R_{18a3}$  の内の2つ又は  $R_{18a1}$ 、 $R_{18a2}$ 、 $R_{18a4}$  の内の2つが結合して環を形成してもよい。 $A_0$  は、単結合又は置換基を有していてもよい2価の連結基を表す。

【0046】(11) 上記一般式 (V I A) 中、 $R_{1a}$  が、下記一般式 (V I A-A) で表されることを特徴とする (10) に記載のポジ型レジスト組成物。

【0047】

【化14】



【0048】一般式 (V I A-A) 中、 $R_{18a5}$  及び  $R_{18a6}$  は、同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 $R_{18a7}$  は、置換基を有していてもよいシクロアルキル基を表す。

【0049】(12) 上記一般式 (V I A) 中、 $R_{1a}$  が、下記一般式 (V I A-B) で表されることを特徴とする (10) に記載のポジ型レジスト組成物。

【0050】

17

【化15】



(VIA-B)

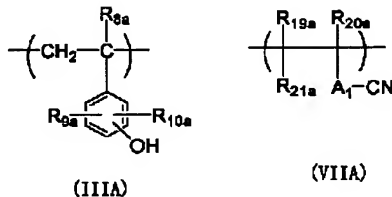
【0051】一般式(VIA-B)中、 $R_{18a8}$ は、置換基を有していてもよい、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

【0052】(13) 一般式(IA)の $R_{1a}$ 、一般式(IIA)の $R_{2a}$ 及び一般式(VIA)の $R_{17a2}$ の少なくとも1つが、トリフルオロメチル基であることを特徴とする(9)又は(10)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0053】(14) (A)の樹脂が、更に下記一般式(IIIA)又は(VIIA)で表される繰り返し単位を少なくとも1つ有することを特徴とする(9)～(13)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0054】

【化16】



(IIIA)

(VIIA)

【0055】一般式(IIIA)中、 $R_{9a}$ は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 $R_{9a}$ 及び $R_{10a}$ は、同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アルケニル基、アリール基若しくはアラルキル基を表す。一般式(VIIA)中、 $R_{19a}$ 及び $R_{20a}$ は、同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 $R_{21a}$ は、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基又は $-A_1-CN$ 基を表す。 $A_1$ は、単結合又は2価の連結基を表す。

【0056】(15) 更に(C)Si系及び／又はフッ素系界面活性剤を含有することを特徴とする前記(1)～(14)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

(16) 更に(D)酸拡散抑制剤として、塩基性窒素原子を有する化合物を含有することを特徴とする前記(1)～(15)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0057】(17) (B)成分の化合物が、活性光線又は放射線の照射により、炭素原子数2以上のパーフルオロアルキルスルホン酸、パーフルオロアリールスル

18

ホン酸、もしくはパーフルオロアルキル基が置換したアリールスルホン酸を発生するスルホニウム塩、又はヨードニウム塩の化合物から選択されることを特徴とする前記(1)～(16)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0058】(18) 露光光源として、160nm以下の真空紫外光を使用することを特徴とする前記(1)～(17)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0059】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

[1] (A) フッ素基含有樹脂

本発明における(A)フッ素基含有樹脂は、フッ素原子が置換した構造をポリマーの主鎖及び／又は側鎖に有し、且つ酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解度を増大する基を有することを特徴とする樹脂であり、好ましくはパーフルオロアルキレン基、パーフルオロアリーレン基から選択される部位を、ポリマー骨格の主鎖に少なくとも一つ有するか、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアリール基、ヘキサフルオロ-2-プロパノール基、及びヘキサフルオロ-2-プロパノール基のOH基を保護した基から選択される部位を、ポリマー骨格の側鎖に少なくとも一つ有するフッ素基含有樹脂である。

【0060】具体的には、一般式(I)～(X)で示される繰り返し単位を少なくとも一つ有する樹脂であり、好ましくは更に一般式(XI)～(XIII)で示される繰り返し単位を少なくとも一つ有する酸分解性基を有するフッ素基含有樹脂である。またフッ素基含有樹脂の親疎水性、ガラス転移点、露光光に対する透過率等の物性を制御する為、あるいはポリマー合成時の重合性を制御する為、一般式(XV)～(XVII)で示される無水マレイン酸、ビニルエーテル又はシアノ基を含有するビニル化合物から由来される繰り返し単位を少なくとも一つ有しても良い。

【0061】一般式中、 $R_0$ 、 $R_1$ は水素原子、フッ素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基もしくはアリール基を表す。 $R_2 \sim R_4$ は置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基もしくはアリール基を表す。また $R_0$ と $R_1$ 、 $R_0$ と $R_2$ 、 $R_1$ と $R_4$ が結合し環を形成しても良い。 $R_3$ は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、単環又は多環のシクロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基を表す。 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ は同じでも異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アルコキシ基を表す。

【0062】 $R_9$ 、 $R_{10}$ は同じでも異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有し

ていても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ は同じでも異なっても良く、水素原子、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アシル基又は置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ は同じでも異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。

【0063】 $R_{15}$ はフッ素原子を有する、アルキル基、単環又は多環のシクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。 $R_{16}$ 、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$ は同じでも異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アルコキシ基、 $-CO-O-R_{19}$ を表す。 $R_{19}$ 、 $R_{20}$ 、 $R_{21}$ は同じでも異なっても良く、水素原子、フッ素原子、フッ素原子を有する、アルキル基、単環又は多環のシクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基もしくはアルコキシ基を表す。但し $R_{19}$ 、 $R_{20}$ 、 $R_{21}$ の少なくとも一つは水素原子以外の基である。

【0064】 $A_1$ 、 $A_2$ は、単結合、置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は $-O-CO-R_{22}-$ 、 $-CO-O-R_{23}-$ 、 $-CO-N(R_{24})-R_{25}-$ を表す。 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{25}$ は同じでも異なっても良く、単結合、又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基もしくはウレイド基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を表す。 $R_{24}$ は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

【0065】 $R_{26}$ 、 $R_{27}$ 、 $R_{28}$ は同じでも異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。 $R_{29}$ 、 $R_{30}$ は $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、もしくは上記一般式(XI)の基を表す。 $R_{29}$ 、 $R_{30}$ 、 $R_{31}$ は同じでも異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アルコキシ基、 $-CO-O-R_{32}$ を表す。

【0066】 $R_{34}$ 、 $R_{35}$ は同じでも異なっても良く、水素原子、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アシル基、又は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。 $R_{36}$ 、 $R_{37}$ 、 $R_{38}$ 、 $R_{39}$ は同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。 $R_{36}$ 、 $R_{37}$ 、 $R_{38}$ の内の2つ、又はR

$R_{36}$ 、 $R_{37}$ 、 $R_{38}$ の内の2つが結合して環を形成しても良い。また、形成された環には、オキソ基を含有していてもよい。 $R_{40}$ は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。

【0067】 $A_3 \sim A_4$ は、単結合、置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は $-O-CO-R_{22}-$ 、 $-CO-O-R_{23}-$ 、 $-CO-N(R_{24})-R_{25}-$ を表す。 $Z$ は炭素原子と伴に単環又は多環の脂環式基を構成する原子団を表す。

【0068】 $R_{41}$ は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。 $R_{42}$ は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。 $A_5$ は単結合、置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は $-O-CO-R_{22}-$ 、 $-CO-O-R_{23}-$ 、 $-CO-N(R_{24})-R_{25}-$ を表す。 $n$ は0又は1を表し、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は0~4の整数を表す。

【0069】また、本発明における更に好ましいフッ素基含有樹脂(A)として、上記一般式(IA)及び(IIA)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有する樹脂並びに上記一般式(IIA)及び(VIA)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有する樹脂を挙げることができる。これらのフッ素基含有樹脂

(A)は、更に上記一般式(IIIA)又は(VIIA)で示される繰り返し単位を少なくとも1つ有していてもよい。これらのフッ素基含有樹脂(A)は、一般式(VIA)中の $R_{100}$ が上記一般式(VIA-A)又は(VIA-B)で表されることが好ましい。また、これらのフッ素基含有樹脂(A)は、一般式(IA)の $R_{11}$ 、一般式(IIA)の $R_{34}$ 及び一般式(VIA)の $R_{177}$ の少なくとも1つが、トリフルオロメチル基であることが好ましい。

【0070】一般式(IA)及び(IIA)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有するフッ素基含有樹脂(A)並びに一般式(IIA)及び(VIA)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有するフッ素基含有樹脂(A)は、更に前記一般式(I)~(V)で示される繰り返し単位を有していてもよい。

【0071】一般式(IA)及び(IIA)中、 $R_{14}$ 及び $R_{34}$ は、同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 $R_{24}$ 、 $R_{34}$ 、 $R_{40}$ 及び $R_{41}$ は、同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシ基又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アルケニル基、アリール基若しくは

アラルキル基を表す。 $R_{100} \sim R_{150}$ は、同じでも異なっているてもよく、水素原子、フッ素原子又は置換基を有しているてもよいアルキル基を表す。但し、 $R_{100} \sim R_{150}$ の内、少なくとも1つは、フッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。 $R_{150}$ は、水素原子又は置換基を有しているてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基若しくはアルコキシカルボニル基を表し、水素原子であることが好ましい。 $R_{150}$ は、上記一般式(IVA)又は(VA)の基を表す。

【0072】一般式(IVA)中、 $R_{110}$ 、 $R_{120}$ 及び $R_{130}$ は、同じでも異なっているてもよく、置換基を有しているてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。一般式(VA)中、 $R_{140}$ 及び $R_{150}$ は、同じでも異なっているてもよく、水素原子又は置換基を有しているてもよいアルキル基を表す。 $R_{160}$ は、置換基を有しているてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基若しくはアリール基を表す。 $R_{140} \sim R_{160}$ の内の2つが結合し、環を形成してもよい。

【0073】一般式(VIA)中、 $R_{170}$ 及び $R_{180}$ は、同じでも異なっているてもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有しているてもよいアルキル基を表す。 $R_{190}$ は、 $-C(R_{1901})(R_{1902})(R_{1903})$ 又は $-C(R_{1901})(R_{1902})(OR_{1904})$ を表す。 $R_{1901} \sim R_{1904}$ は、同じでも異なっているてもよく、水素原子又は置換基を有しているてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基若しくはアリール基を表す。 $R_{1901}$ 、 $R_{1902}$ 、 $R_{1903}$ の内の2つ又は $R_{1901}$ 、 $R_{1902}$ 、 $R_{1904}$ の内の2つが結合して環を形成してもよい。 $A_0$ は、単結合又は置換基を有しているてもよい2価の連結基を表し、単結合であることが好ましい。

【0074】一般式(VIA-A)中、 $R_{1000}$ 及び $R_{1001}$ は、同じでも異なっているてもよく、置換基を有しているてもよいアルキル基を表す。 $R_{1002}$ は、置換基を有しているてもよいシクロアルキル基を表す。

【0075】一般式(VIA-B)中、 $R_{1000}$ は、置換基を有しているてもよい、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

【0076】一般式(IIIA)中、 $R_{200}$ は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有しているてもよいアルキル基を表す。 $R_{210}$ 及び $R_{220}$ は、同じでも異なっているてもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有しているてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アルケニル基、アリール基若しくはアラルキル基を表す。一般式(VIIA)中、 $R_{190}$ 及び $R_{200}$ は、同じでも異なっているてもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有しているてもよいアルキル基を表す。 $R_{210}$ 及び $R_{220}$ は、同じでも異なっているてもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有しているてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基若しくはアリール基を表す。 $R_{230}$ は、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有しているてもよいアルキル基又は $-A_1-CN$ 基を表す。 $A_1$ は、単結合又は2価の連結基を表す。

$R_{240}$ は、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有しているてもよいアルキル基又は $-A_1-CN$ 基を表す。 $A_1$ は、単結合又は2価の連結基を表す。

【0077】上記アルキル基としては、例えば炭素数1～8個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げることができる。シクロアルキル基としては単環型でも良く、多環型でも良い。単環型としては炭素数3～8個のものであって、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基を好ましく挙げることができる。多環型としては炭素数6～20個のものであって、例えばアダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 $\alpha$ -ビニル基、トリシクロデカニル基、テトシクロデシル基、アンドロスタニル基等を好ましく挙げることができる。但し、上記の単環又は多環のシクロアルキル基中の炭素原子が、酸素原子等のヘテロ原子に置換されていても良

い。

【0078】パーフルオロアルキル基としては、例えば炭素数4～12個のものであって、具体的にはパーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロオクチルエチル基、パーフルオロドデシル基等を好ましくあげることができる。ハロアルキル基としては、例えば炭素数1～4個のハロアルキル基であって、具体的にはクロロメチル基、クロロエチル基、クロロプロピル基、クロロブチル基、ブロモメチル基、ブロモエチル基等を好ましく挙げることができる。

【0079】アリール基としては、例えば炭素数6～15個のアリール基であって、具体的には、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、9, 10-ジメトキシアントリル基等を好ましく挙げることができる。アラルキル基としては、例えば炭素数7～12個のアラルキル基であって、具体的には、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を好ましく挙げることができる。アルケニル基としては、例えば炭素数2～8個のアルケニル基であって、具体的には、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基を好ましく挙げることができる。

【0080】アルコキシ基としては、例えば炭素数1～8個のアルコキシ基であって、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基、アリルオキシ基、オクトキシ基等を好ましく挙げることができる。アシル基としては、例えば炭素数1～10個のアシル基であって、具体的には、ホルミル基、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ヒバロイル基、オクタノイル基、

ベンゾイル基等を好ましく挙げることができる。アシロキシ基としては、炭素数2～12個のアシロキシ基が好ましく、例えばアセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等を挙げることができる。アルキニル基としては、炭素数2～5のアルキニル基が好ましく、例えばエチニル基、プロピニル基、ブチニル基等を挙げることができる。アルコキシカルボニル基としては、i-プロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、t-アミロキシカルボニル基、1-メチル-1-シクロヘキシルオキシカルボニル基等、好ましくは2級、より好ましくは3級のアルコキシカルボニル基が挙げられる。ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【0081】アルキレン基としては、好ましくは置換基を有していても良いメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数1～8個のものが挙げられる。アルケニレン基としては、好ましくは置換基を有していても良いエチニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等の炭素数2～6個のものが挙げられる。シクロアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していても良いシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等の炭素数5～8個のものが挙げられる。アリーレン基としては、好ましくは置換基を有していても良いフェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等の炭素数6～15個のものが挙げられる。

【0082】2価の連結基とは、置換基を有していてもよい、2価の、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基若しくはアリーレン基又は $-O-CO-R_{2.1.1}-$ 、 $-CO-O-R_{2.1.1}-$ 若しくは $-CO-N(R_{2.1.1})-R_{2.1.1}-$ を表す。 $R_{2.1.1}$ 、 $R_{2.1.2}$ 及び $R_{2.1.3}$ は、同じでも異なってもよく、単結合又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基若しくはウレイド基を有していてもよい、2価の、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基若しくはアリーレン基を表す。 $R_{2.1.1}$ は、水素原子又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基若しくはアリール基を表す。

【0083】 $R_0$ と $R_1$ 、 $R_0$ と $R_2$ 、 $R_3$ と $R_4$ が結合して形成した環としては、例えば5～7員環であり、具体的にはフッ素が置換したペンタン環、ヘキサン環、フラン環、ジオキソノール環、1,3-ジオキソラン環等が挙げられる。 $R_{3.6} \sim R_{3.9}$ の内の2つ、又は $R_{3.6} \sim R_{3.7}$ と $R_{3.9}$ の内の2つが結合して形成した環としては、例えば3～8員環であり、具体的にはシクロプロパン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、フラン環、ピラン環等を好ましく挙げることができる。

【0084】 $R_{1.1.1} \sim R_{1.1.4}$ の内の2つ、 $R_{1.1.1} \sim R_{1.1.3}$ の内の2つ又は $R_{1.1.1}$ 、 $R_{1.1.2}$ 、 $R_{1.1.4}$ の内の2つが結合して形成する環としては、3～8員環が好ましく、例

えばシクロプロパン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、テトラメチレンオキシド環、ペンタメチレンオキシド環、ヘキサメチレンオキシド環、フラン環、ピラン環、ジオキソノール環、1,3-ジオキソラン環等を挙げることができる。

【0085】Zは単環又は多環の脂環式基を構成する原子団を表し、形成される脂環式基としては、単環型として炭素数3～8個のものであって、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基を好ましく挙げることができる。多環型としては炭素数6～20個のものであって、例えばアダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、a-ビネル基、トリシクロデカニル基、テトシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を好ましく挙げることができる。

【0086】またこれらの基に置換される置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基等の活性水素を有するものや、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）、チオエーテル基、アシル基（アセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基等）、アシロキシ基（アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等）、アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基等）、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。ここで、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基は上記で示したものが挙げられるが、アルキル基は、更にフッ素原子、シクロアルキル基で置換されていても良い。

【0087】本発明のフッ素基含有樹脂に含まれる、酸の作用により分解しアルカリ現像液に対する溶解度を増大する基としては、例えば $-O-C(R_{3.6})(R_{3.7})(R_{3.8})$ 、 $-O-C(R_{3.6})(R_{3.7})(OR_{3.9})$ 、 $-O-COO-C(R_{3.6})(R_{3.7})(R_{3.8})$ 、 $-O-C(R_{0.1})(R_{0.2})COO-C(R_{3.6})(R_{3.7})(R_{3.8})$ 、 $-COO-C(R_{3.6})(R_{3.7})(R_{3.8})$ 、 $-COO-C(R_{3.6})(R_{3.7})(OR_{3.9})$ 等が挙げられる。 $R_{3.6} \sim R_{3.9}$ は上記と同義であり、 $R_{0.1}$ 、 $R_{0.2}$ は水素原子、上記で示した置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、もしくはアリール基を表す。

【0088】上記酸分解性基の好ましい具体例としては、t-ブチル基、t-アミル基、1-アルキル-1-シクロヘキシル基、2-アルキル-2-アダマンチル基、2-アダマンチル-2-プロピル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-プロピル基等の3級アルキル基のエーテル基又はエステル基、1-アルコキシ-1

ーエトキシ基、テトラヒドロピラニル基等のアセタール基又はアセタールエステル基、*t*-アルキルカーボネート基、*t*-アルキルカルボニルメトキシ基等が好ましく挙げられる。

【0089】一般式(I)～(X)で示される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において、一般的に10～80モル%、好ましくは30～70モル%、更に好ましくは35～65モル%の範囲で使用される。一般式(XI)～(XIII)で表される繰り返し単位の含量は、全ポリマー組成中において、一般的に0～70モル%、好ましくは10～60モル%、更に好ましくは20～50モル%の範囲で使用される。一般式(XV)～(XVII)で表される繰り返し単位の含量は、全ポリマー組成中において、一般的に0～70モル%、好ましくは10～60モル%、更に好ましくは20～50モル%の範囲で使用される。

【0090】本発明の(A)の樹脂としては、一般式(I)～(III)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(IV)～(VI)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有することが更に好ましい。また、本発明の(A)の樹脂としては、一般式(IV)～(VI)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(VIII)～(X)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有することが上記と同様に更に好ましい。

【0091】更に、本発明の(A)の樹脂としては、一般式(IV)～(VII)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(XV)～(XVII)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有することが上記と同様に更に好ましい。これにより、樹脂における157nmの透過性を十分に高め、且つ耐ドライエッチング性の低下を抑えることができる。

【0092】本発明の(A)の樹脂が、一般式(I)～(III)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(IV)～(VI)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有する場合、一般式(I)～(III)で示される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において、一般的に70モル%以下、好ましくは10～60モル%、更に好ましくは20～50モル%の範囲で使用される。一般式(IV)～(VI)で表される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において、一般的に10～80モル%、好ましくは30～70モル%、更に好ましくは35～65モル%の範囲で使用される。

【0093】本発明の(A)の樹脂が、一般式(IV)～(VI)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(VIII)～(X)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有する場合、一般式(IV)～(VI)で示される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において、一般的に10～80モル%、好ましくは30～70モル%、更に好ましくは35～65モル%の範囲で使用される。一般式(VIII)～(X)で表される繰り返し

単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において、一般的に70モル%以下、好ましくは10～60モル%、更に好ましくは20～50モル%の範囲で使用される。

【0094】本発明の(A)の樹脂が、一般式(IV)～(VII)で示される繰り返し単位を少なくとも一つと、一般式(XV)～(XVII)で示される繰り返し単位を少なくとも一つを有する場合、一般式(IV)～(VII)で示される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において、一般的に10～80モル%、好ましくは30～70モル%、更に好ましくは35～65モル%の範囲で使用される。一般式(XV)～(XVII)で表される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中において、一般的に70モル%以下、好ましくは10～60モル%、更に好ましくは20～50モル%の範囲で使用される。

【0095】一般式(IA)及び(IIA)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有するフッ素基含有樹脂(A)に於いて、一般式(IA)で示される繰り返し単位の含量は、全ポリマー組成中、一般的に5～80モル%、好ましくは10～75モル%、更に好ましくは20～70モル%である。一般式(IA)及び(IIA)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有するフッ素基含有樹脂(A)に於いて、一般式(IIA)で示される繰り返し単位の含量は、全ポリマー組成中、一般的に5～80モル%、好ましくは10～70モル%、更に好ましくは20～65モル%である。一般式(IIA)及び(VIA)で示される繰り返し単位を各々少なくとも1つ有するフッ素基含有樹脂(A)に於いて、一般式(IIA)で示される繰り返し単位の含量は、全ポリマー組成中、一般的に5～80モル%、好ましくは10～70モル%、更に好ましくは20～65モル%である。これらのフッ素基含有樹脂(A)に於いて、一般式(IIIA)で示される繰り返し単位の含量は、全ポリマー組成中、一般的に1～40モル%、好ましくは3～35モル%、更に好ましくは5～30モル%である。これらのフッ素基含有樹脂(A)に於いて、一般式(VIIA)で示される繰り返し単位の含量は、全ポリマー組成中、一般的に1～40モル%、好ましくは3～35モル%、更に好ましくは5～30モル%である。

【0096】本発明(A)の樹脂は、上記のような繰り返し構造単位以外にも、更に本発明のボジ型レジストの性能を向上させる目的で、他の重合性モノマーを共重合させても良い。

【0097】使用することができる共重合モノマーとし

ては、以下に示すものが含まれる。例えば、上記以外のアクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。

【0098】具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい）アクリレート（例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 $\iota$ -ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸 $\iota$ -オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート2, 2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、グリシジルアクリレート、ベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、など）アリールアクリレート（例えばフェニルアクリレートなど）；

【0099】メタクリル酸エステル類、例えば、アルキル（アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい）メタクリレート（例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、 $\iota$ -ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど）、アリールメタクリレート（例えば、フェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレートなど）；

【0100】アクリルアミド類、例えば、アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、（アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、 $\iota$ -ブチル基、ヘブチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ヒドロキシエチル基などがある。）、N-アリールアクリルアミド（アリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、ニトロフェニル基、ナフチル基、シアノフェニル基、ヒドロキシフェニル基、カルボキシフェニル基などがある。）、N, N-ジアルキルアクリルアミド（アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例え

ば、メチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基などがある。）、N, N-ジアリールアクリルアミド（アリール基としては、例えばフェニル基などがある。）、N-メチル-N-フェニルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミドなど；

【0101】メタクリルアミド類、例えば、メタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、 $\iota$ -ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基などがある。）、N-アリールメタクリルアミド（アリール基としては、フェニル基などがある。）、N, N-ジアルキルメタクリルアミド（アルキル基としては、エチル基、プロピル基、ブチル基などがある。）、N, N-ジアリールメタクリルアミド（アリール基としては、フェニル基などがある。）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド、N-メチル-N-フェニルメタクリルアミド、N-エチル-N-フェニルメタクリルアミドなど；アリル化合物、例えば、アリルエステル類（例えば、酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど）、アリルオキシエタノールなど；

【0102】ビニルエーテル類、例えば、アルキルビニルエーテル（例えば、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2, 2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど）、ビニルアリールエーテル（例えばビニルフェニルエーテル、ビニルトリルエーテル、ビニルクロルフェニルエーテル、ビニル-2, 4-ジクロルフェニルエーテル、ビニルナフチルエーテル、ビニルアントラニルエーテルなど）；

【0103】ビニルエステル類、例えば、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル $\beta$ -フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート、安息香酸ビニル、サルチル酸ビニル、クロル安



息香酸ビニル、テトラクロル安息香酸ビニル、ナフトエ酸ビニルなど；

【0104】スチレン類、例えば、スチレン、アルキルスチレン（例えば、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレンなど）、アルコキシスチレン（例えば、メトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレンなど）、ハロゲンスチレン（例えば、クロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2-ブロム-4-トリフルオルメチルスチレン、4-フルオル-3-トリフルオルメチルスチレンなど）、カルボ

キシスチレン、ビニルナフタレン；

【0105】クロトン酸エステル類、例えば、クロトン酸アルキル（例えば、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、グリセリンモノクロトネートなど）；イタコン酸ジアルキル類（例えば、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど）；マレイン酸あるいはフマル酸のジアルキルエステル類（例えば、ジメチルマレレート、ジブチルフマレートなど）、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等がある。その他、一般的には共重合可能である付加重合性不飽和化合物であればよい。

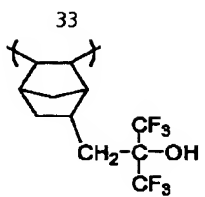
【0106】以下に一般式（I）～（X）で表される繰り返し構造単位的具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

【0107】

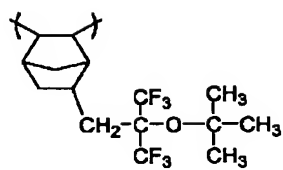
【化17】



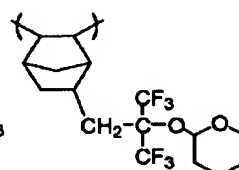




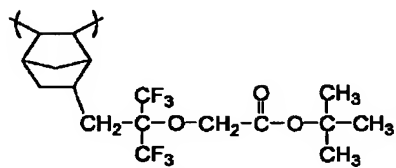
(F-19)



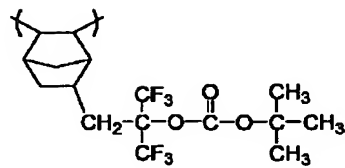
(F-20)



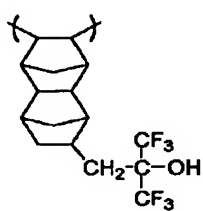
(F-21)



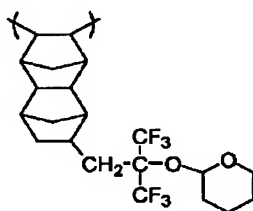
(F-22)



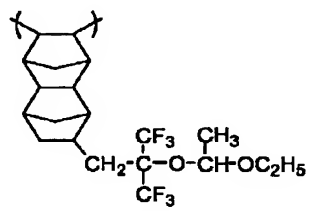
(F-23)



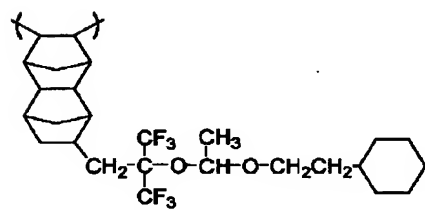
(F-24)



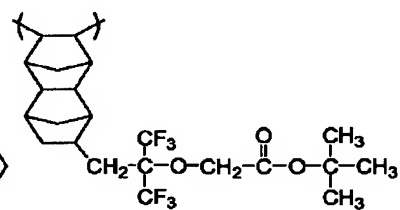
(F-25)



(F-26)



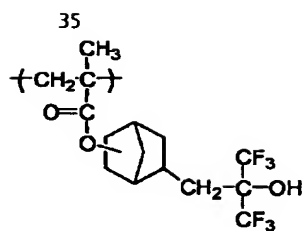
(F-27)



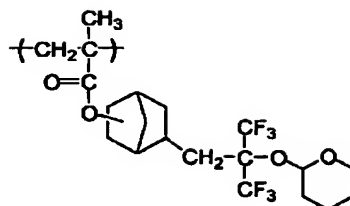
(F-28)

【0109】

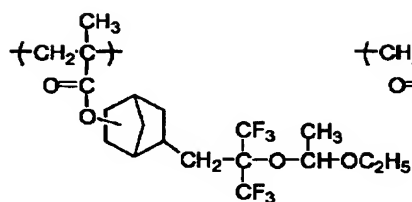
【化19】



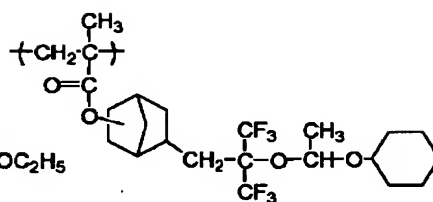
(F-29)



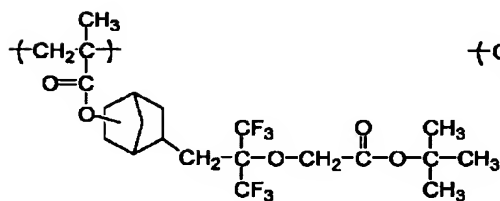
(F-30)



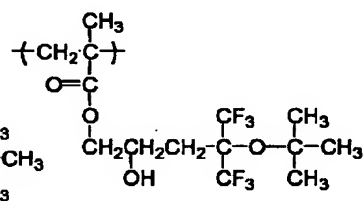
(F-31)



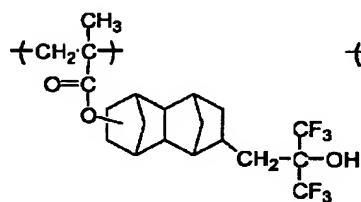
(F-32)



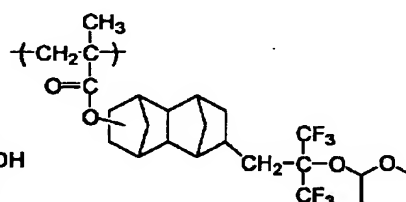
(F-33)



(F-34)



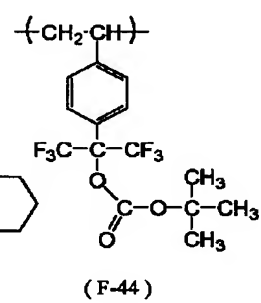
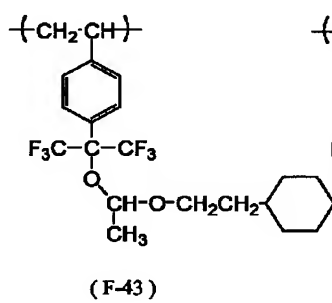
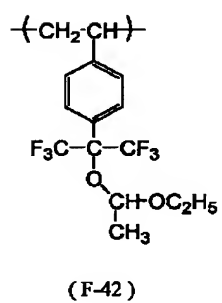
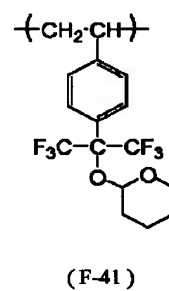
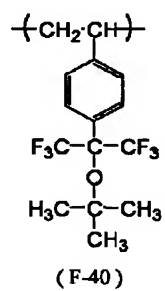
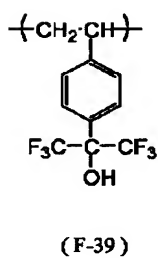
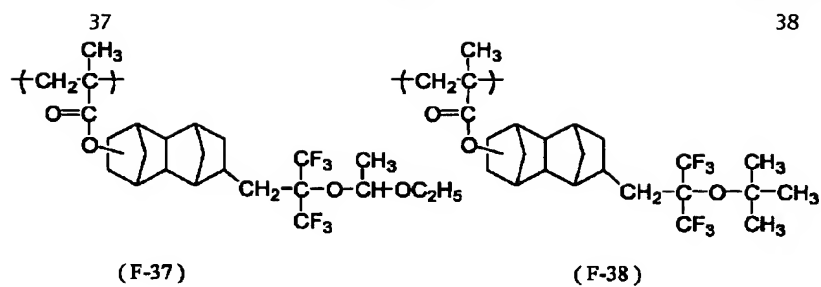
(F-35)



(F-36)

【0110】

【化20】

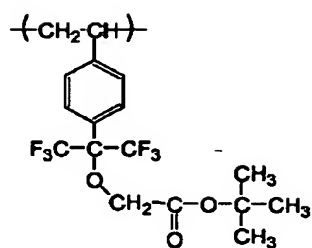


【0111】

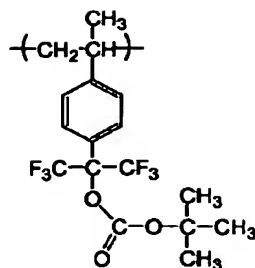
【化21】

39

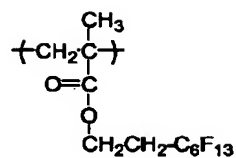
40



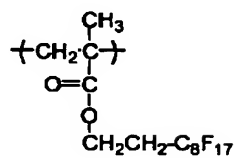
(F-45)



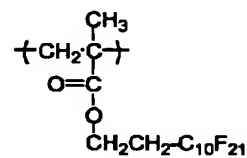
(F-46)



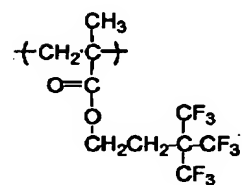
(F-47)



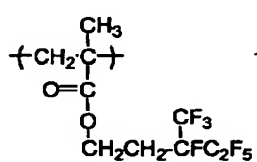
(F-48)



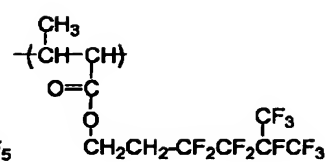
(F-49)



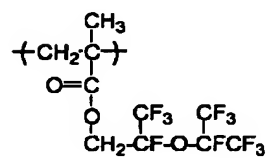
(F-50)



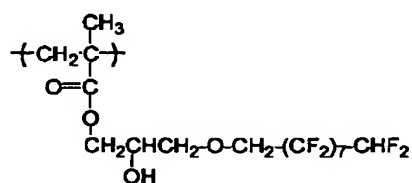
(F-51)



(F-52)



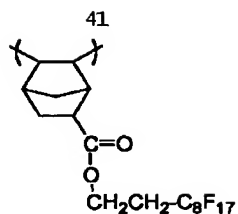
(F-53)



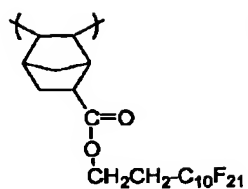
(F-54)

{ 0 1 1 2 }

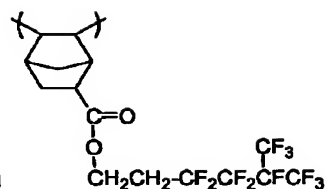
{ 化 2 2 }



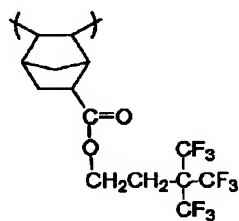
(F-55)



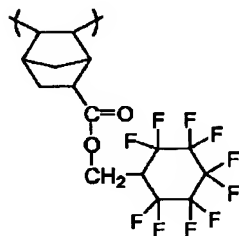
(F-56)



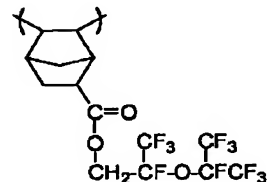
(F-57)



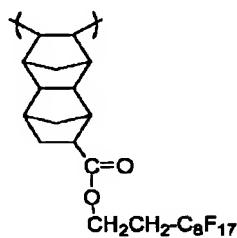
(F-58)



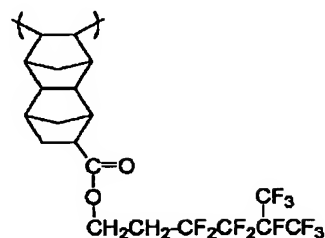
(F-59)



(F-60)

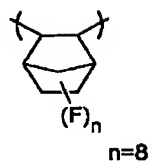


(F-61)

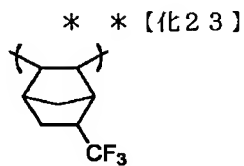


(F-62)

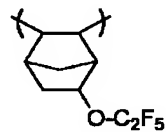
【0113】



(F-63)



(F-64)

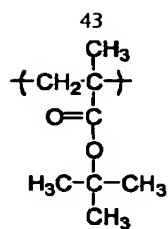


(F-65)

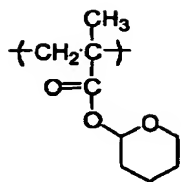
【0114】また一般式 (XI) ~ (XIII) で表される繰り返し構造単位的具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

【0115】

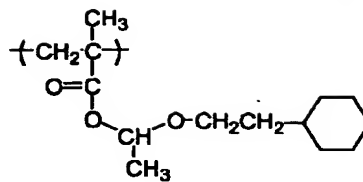
【化24】



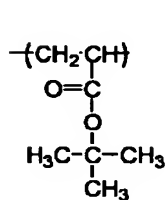
(B-1)



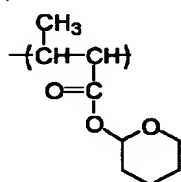
(B-2)



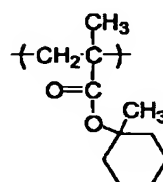
(B-3)



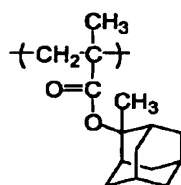
(B-4)



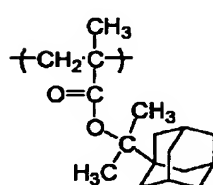
(B-5)



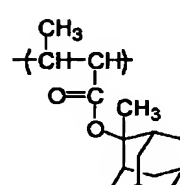
(B-6)



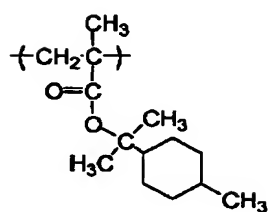
(B-7)



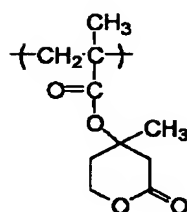
(B-8)



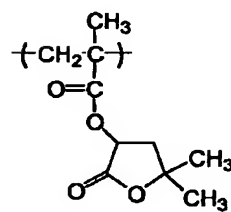
(B-9)



(B-10)



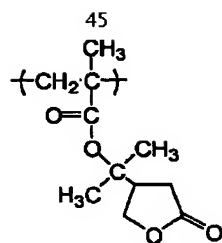
(B-11)



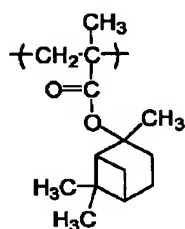
(B-12)

(24)

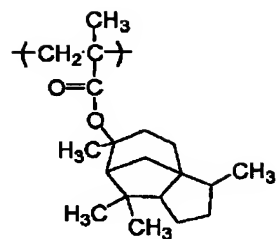
46



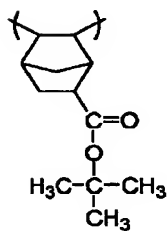
(B-13)



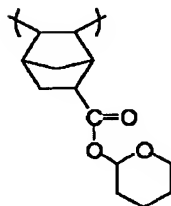
(B-14)



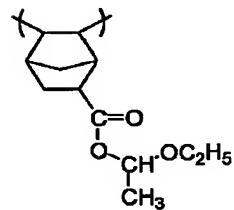
(B-15)



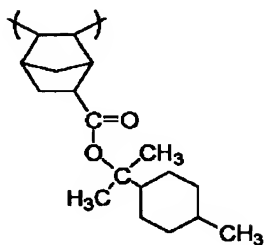
(B-16)



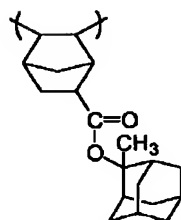
(B-17)



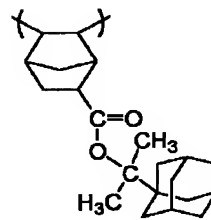
(B-18)



(B-19)



(B-20)



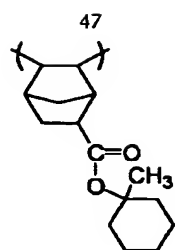
(B-21)

【0117】

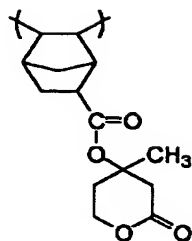
【化26】



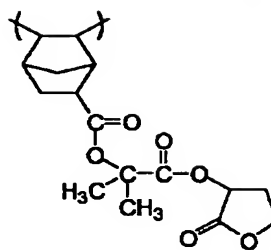
(25)



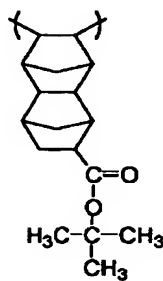
(B-22)



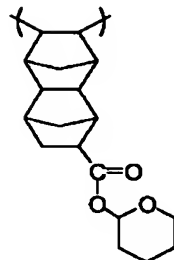
(B-23)



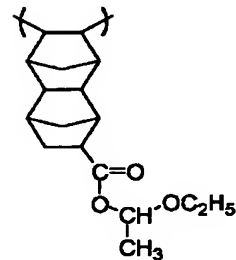
(B-24)



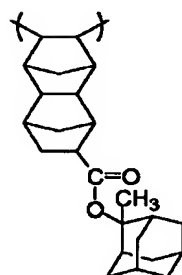
(B-25)



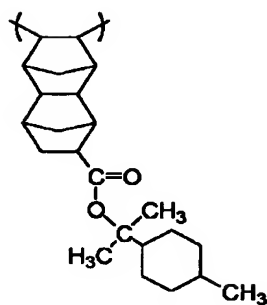
(B-26)



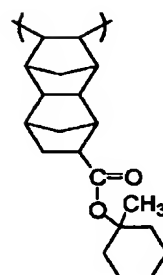
(B-27)



(B-28)



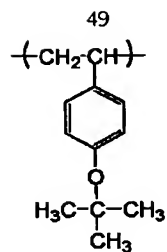
(B-29)



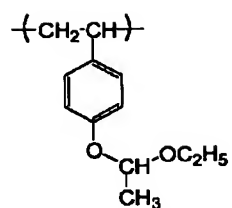
(B-30)

{0118}

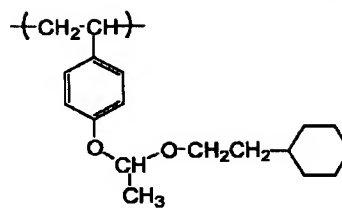
{化27}



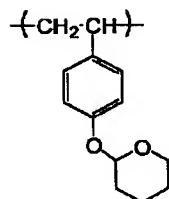
(B-31)



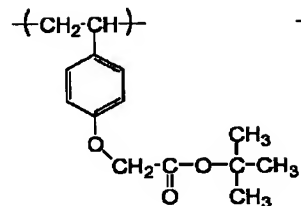
(B-32)



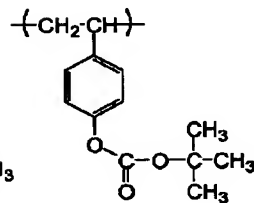
(B-33)



(B-34)

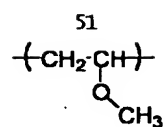


(B-35)

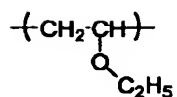


(B-36)

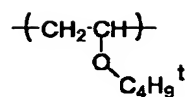
【0119】また一般式 (XVI) ~ (XVII) で表される 【0120】  
 繰返し構造単位の実例を示すが、本発明がこれに限 20 【化28】  
 定されるものではない。



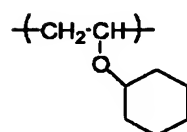
(C-1)



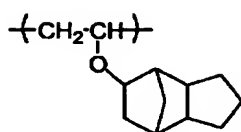
(C-2)



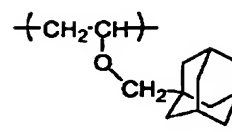
(C-3)



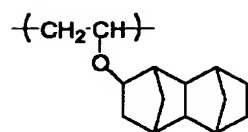
(C-4)



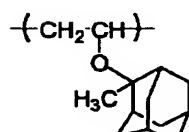
(C-5)



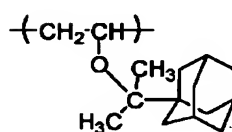
(C-6)



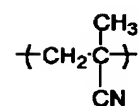
(C-7)



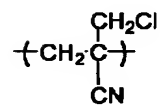
(C-8)



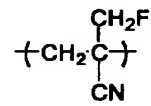
(C-9)



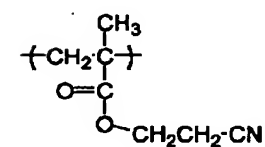
(C-10)



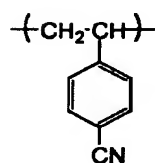
(C-11)



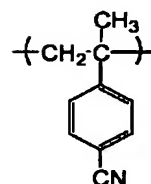
(C-12)



(C-13)



(C-14)

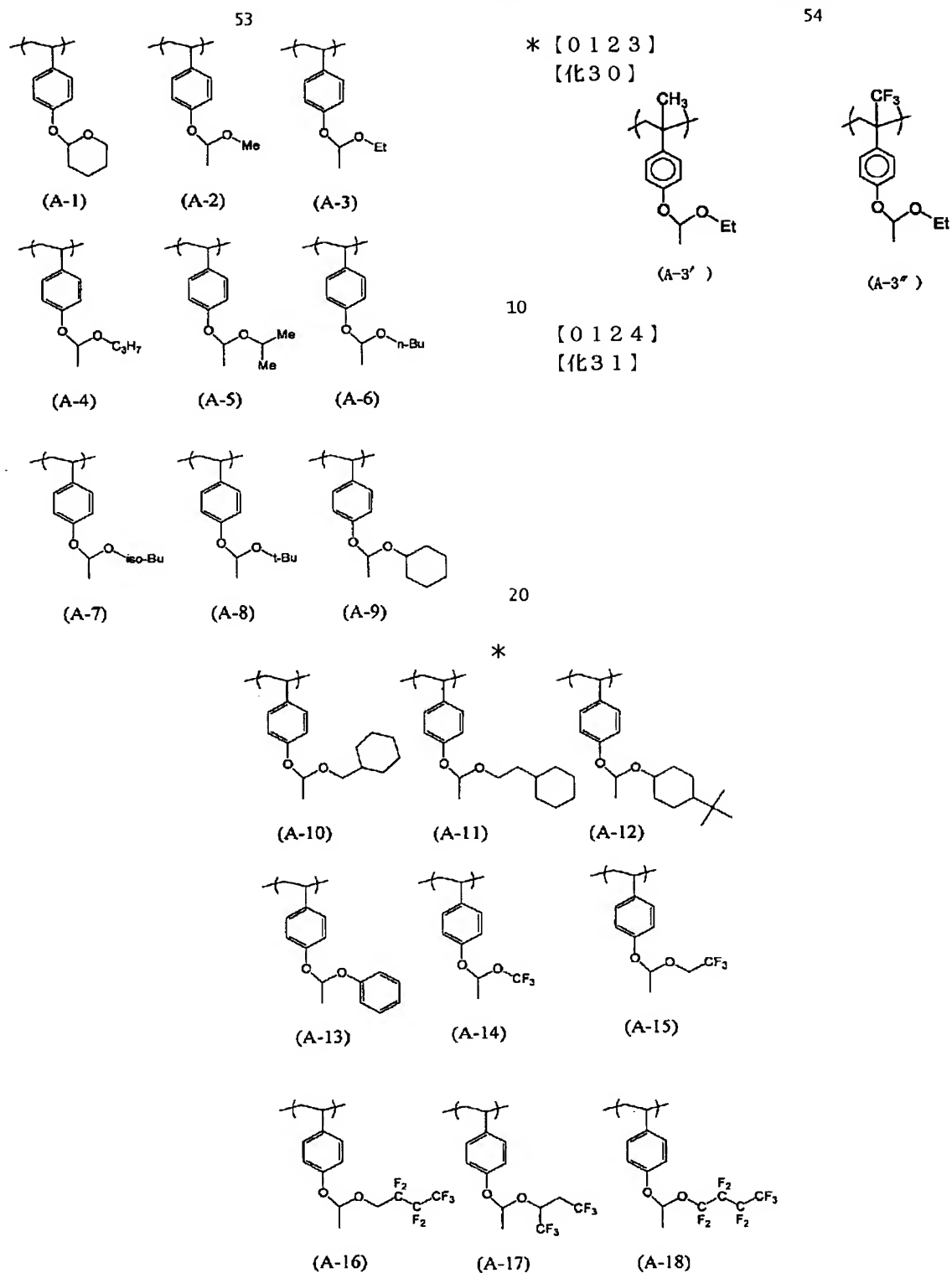


(C-15)

【0121】以下に、一般式(IA)で表される繰り返し構造単位的具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

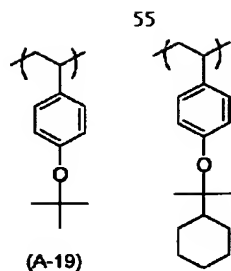
【0122】

【化29】



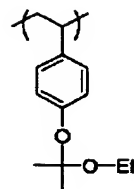
[0125]

[化32]



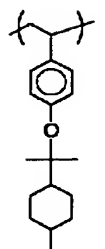
(A-20)

\* [0127]  
[化34]



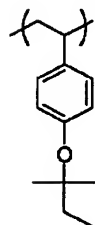
(A-24)

[0126]  
[化33]

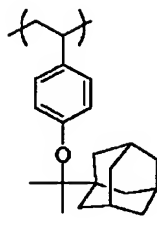


(A-20')

10 [0128]  
[化35]

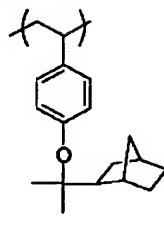


(A-25)

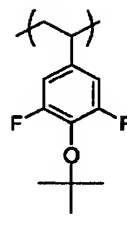


(A-26)

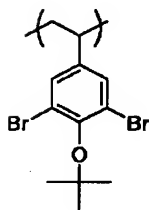
\*20



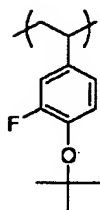
(A-27)



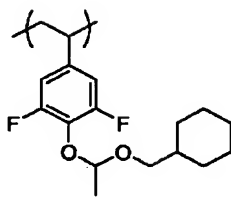
(A-28)



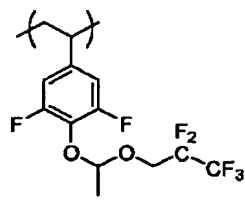
(A-29)



(A-30)

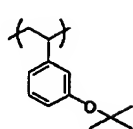


(A-31)

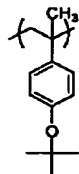


(A-32)

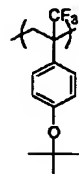
[0129]  
[化36]



(A-33)

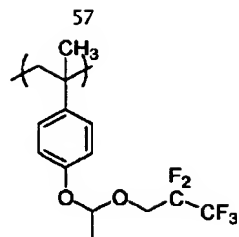


(A-34)

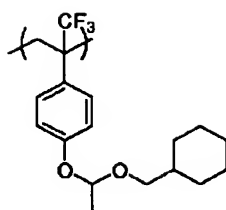


(A-35)

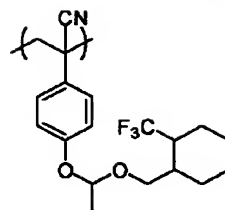
40 [0130]  
[化37]



(A-37)



(A-38)

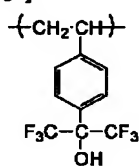


(A-39)

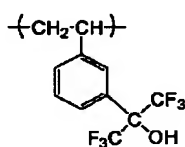
【0131】以下に、一般式(ⅠⅠA)で表される繰り  
返し構造単位的具体例を示すが、本発明がこれに限定さ  
れるものではない。

【0132】

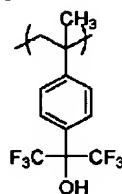
【化38】



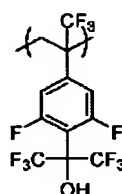
(II-1)



(II-2)



(II-3)



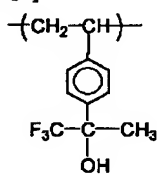
(II-4)

【0135】

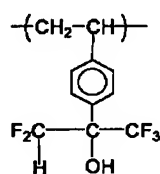
20 【化41】

【0133】

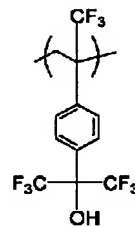
【化39】



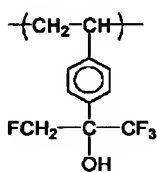
(II-1')



(II-1'')



(II-3')



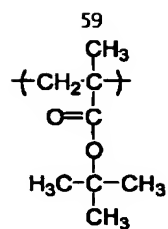
(II-1'')

30 【0136】更に、一般式(ⅠⅠA)で表される繰り返  
し単位的具体例として、先に例示した(F-40)～  
(F-45)を挙げることができる。

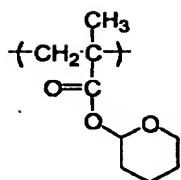
【0137】以下に、一般式(VⅠA)で表される繰り  
返し構造単位的具体例を示すが、本発明がこれらに限定  
されるものではない。

【0138】

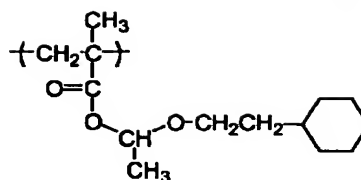
【化42】



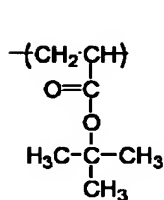
(B-1)



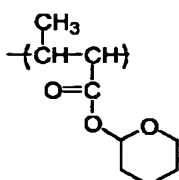
(B-2)



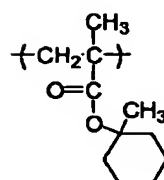
(B-3)



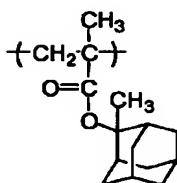
(B-4)



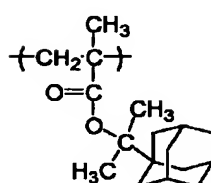
(B-5)



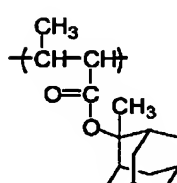
(B-6)



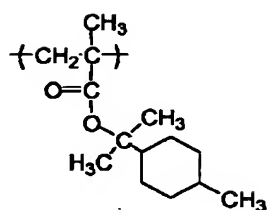
(B-7)



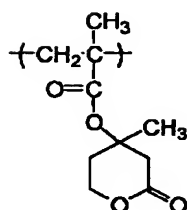
(B-8)



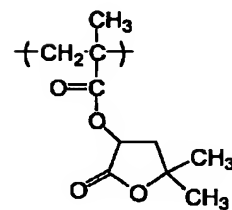
(B-9)



(B-10)



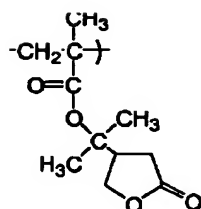
(B-11)



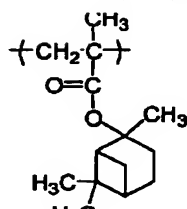
(B-12)

【0139】

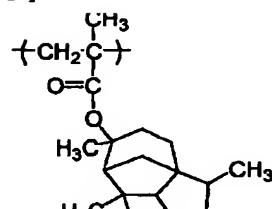
\* \* 【化43】



(B-13)



(B-14)

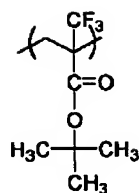


(B-15)

【0140】

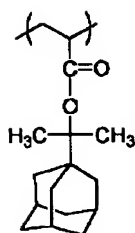
【化44】

61

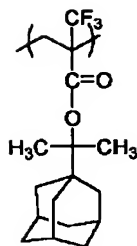


(B-1')

(32)



(B-8')

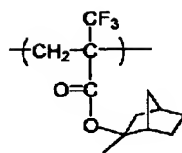


(B-8'')

62

【0141】

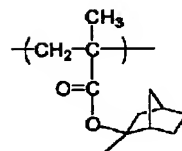
【化45】



(B-12')

【0142】

【化46】



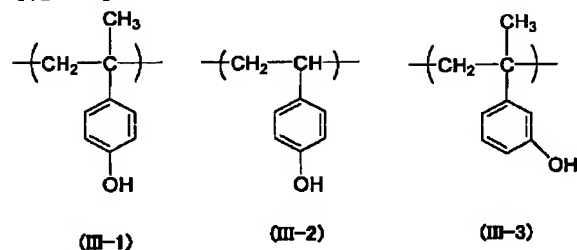
(B-12'')

【0143】更に、一般式(VIA)で表される繰り返し単位  
 の具体例として先に例示した(F-29)～(F-38)及び(F-47)～(F-54)を挙げるこ  
 とができる。

【0144】以下に、一般式(IIIA)で表される繰  
 り返し構造単位具体例を示すが、本発明がこれに限定  
 されるものではない。

【0145】

【化47】



(III-1)

(III-2)

(III-3)

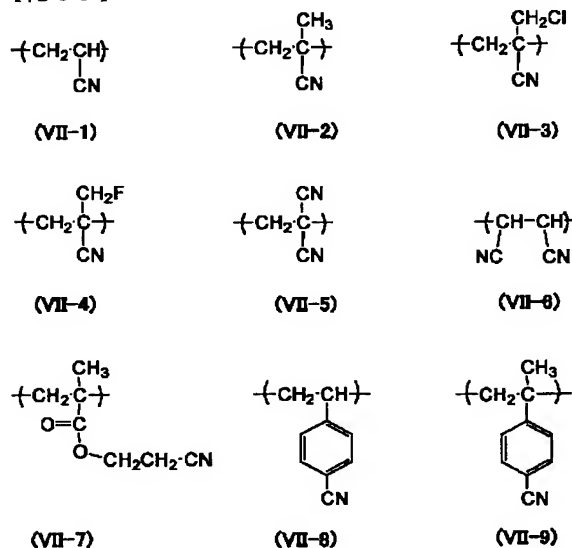
【0146】

【化48】

【0147】以下に、一般式(VIIA)で表される繰  
 り返し構造単位具体例を示すが、本発明がこれに限定  
 されるものではない。

【0148】

【化49】



(VII-1)

(VII-2)

(VII-3)

(VII-4)

(VII-5)

(VII-6)

(VII-7)

(VII-8)

(VII-9)

【0149】上記具体例で表される繰り返し構造単位  
 は、各々1種で使用しても良いし、複数を混合して用い  
 ても良い。上記繰り返し構造単位を有する本発明の樹脂  
 (A)の好ましい分子量は、重量平均で1,000～2  
 00,000であり、更に好ましくは3,000～2  
 0,000の範囲で使用される。分子量分布は1～10  
 であり、好ましくは1～3、更に好ましくは1～2の範  
 囲のものが使用される。分子量分布の小さいものほど、  
 解像度、レジスト形状、及びレジストパターンの側壁が  
 スムーズであり、ラインエッジラフネス性に優れる。

【0150】本発明の樹脂(A)の添加量は組成物の全



固形分を基準として、一般的に50重量%以上、好ましくは60~98重量%、更に好ましくは65~95重量%の範囲で使用される。

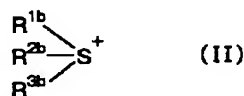
【0151】〔2〕(B) 活性光線又は放射線の照射により、酸を発生する酸発生剤

本発明で使用される酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する、芳香環を有さないスルホニウム塩又はフェナシルスルホニウム塩構造を有する化合物(以下、「(B)成分」又は「酸発生剤」ともいう)である。

【0152】芳香環を有さないスルホニウム塩とは、次式(II)で表されるスルホニウムをカチオンとする塩である。

【0153】

【化50】



【0154】式中、 $R^{1b} \sim R^{3b}$ は、各々独立に、芳香環を含有しない有機基を表す。ここで芳香環とは、ヘテロ原子を含有する芳香族環も包含するものである。 $R^{1b} \sim R^{3b}$ としての芳香環を含有しない有機基は、一般的に炭素数1~30、好ましくは炭素数1~20である。 $R^{1b} \sim R^{3b}$ は、各々独立に、好ましくはアルキル基、2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、アリル基、ビニル基であり、更に好ましくは直鎖、分岐、環状2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、最も好ましくは直鎖、分岐2-オキソアルキル基である。 $R^{1b} \sim R^{3b}$ としてのアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、好ましくは、炭素数1~10の直鎖又は分岐アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基)、炭素数3~10の環状アルキル基(シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基)を挙げることができる。 $R^{1b} \sim R^{3b}$ としての2-オキソアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、好ましくは、上記のアルキル基の2位に $>C=O$ を有する基を挙げることができる。 $R^{1b} \sim R^{3b}$ としてのアルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基としては、好ましくは炭素数1~5のアルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基)を挙げることができる。 $R^{1b} \sim R^{3b}$ は、ハロゲン原子、アルコキシ基(例えば炭素数1~5)、水酸基、シアノ基、ニトロ基によって更に置換されていてもよい。 $R^{1b} \sim R^{3b}$ のうち2つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでいてもよい。 $R^{1b} \sim R^{3b}$ の内の2つが結合して形成する基としては、アルキレン基(例えば、ブチレン基、ペンチレン基)を挙げることができる。光反応性

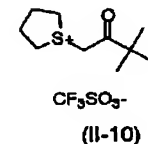
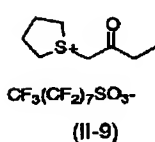
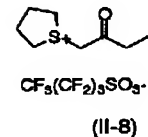
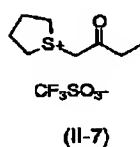
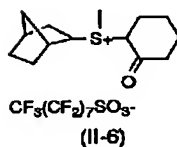
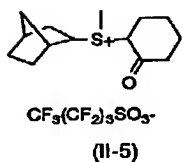
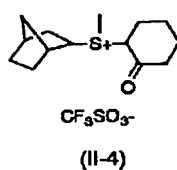
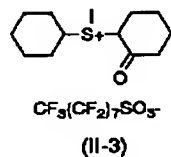
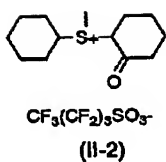
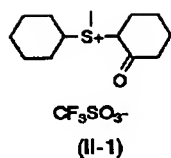
の観点から、 $R^{1b} \sim R^{3b}$ のうちいずれか1つが炭素-炭素2重結合、あるいは炭素-酸素2重結合を有する基が好ましい。芳香環を有さないスルホニウム塩のアニオンとしては、スルホン酸アニオンであり、好ましくは1位がフッ素原子によって置換されたアルカンスルホン酸アニオン、電子吸引性基で置換されたベンゼンスルホン酸であり、さらに好ましくは炭素数1~8のパーフロロアルカンスルホン酸アニオンであり、最も好ましくはパーフロロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオンである。これらを用いることにより酸分解性基の分解速度が向上し、感度が優れ、また発生酸の拡散性が制御され解像力が向上する。尚、電子吸引性基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アシロキシ基、アシル基等を挙げることができる。一般式(II)で表される化合物の $R^{1b} \sim R^{3b}$ の少なくともひとつが、一般式(II)で表される他の化合物の $R^{1b} \sim R^{3b}$ の少なくともひとつと結合する構造をとってもよい。

【0155】以下に、本発明で使用できる芳香環を有さないスルホニウム塩の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0156】

【化51】

65



【0157】

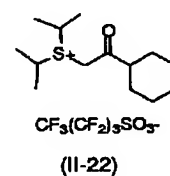
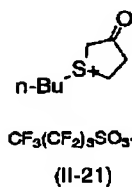
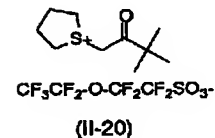
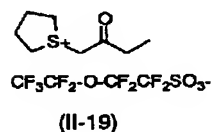
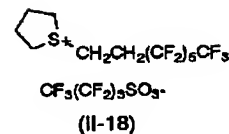
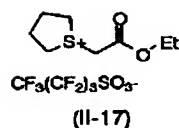
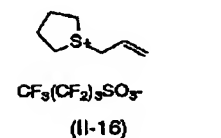
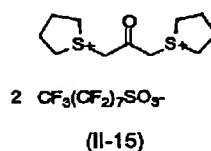
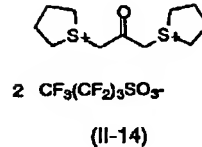
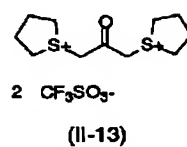
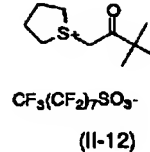
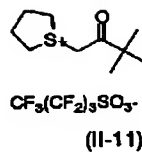
【化52】

10

20

30

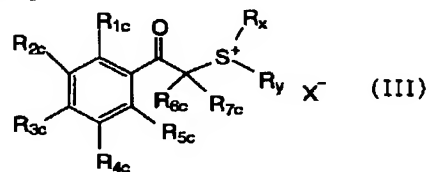
66



【0158】 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する、フェナシルスルフォニウム塩構造を有する化合物とは、例えば、以下の一般式 (III) で表される化合物を挙げることができる。

【0159】

40 【化53】



キル基、2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、アリール基、又はビニル基を表す。 $R_{1c} \sim R_{7c}$ 中のいずれか2つ以上、及び $R_x$ と $R_y$ は、それぞれ結合して環構造を形成しても良く、この環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合を含んでいてもよい。 $X^-$ は、スルホン酸、カルボン酸、又はスルホニルイミドのアニオンを表す。

【0161】 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素数1～10のアルキル基、好ましくは、炭素数1～5の直鎖及び分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、直鎖又は分岐プロピル基、直鎖又は分岐ブチル基、直鎖又は分岐ペンチル基）、炭素数3～8の環状アルキル基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基）を挙げることができる。 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシ基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素数1～10のアルコキシ基、好ましくは、炭素数1～5の直鎖及び分岐アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、直鎖又は分岐プロポキシ基、直鎖又は分岐ブトキシ基、直鎖又は分岐ペントキシ基）、炭素数3～8の環状アルコキシ基（例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基）を挙げることができる。好ましくは $R_{1c} \sim R_{5c}$ のうちいずれかが直鎖、分岐、環状アルキル基、又は直鎖、分岐、環状アルコキシ基であり、更に好ましくは $R_{1c}$ から $R_{5c}$ の炭素数の和が2～15である。これにより、より溶剤溶解性が向上し、レジスト組成物の保存時にパーティクルの発生が抑制される。

【0162】 $R_{6c}$ 及び $R_{7c}$ としてアルキル基については、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキル基と同様のものを挙げることができる。アリール基としては、例えば、炭素数6～14のアリール基（例えば、フェニル基）を挙げることができる。 $R_x$ 及び $R_y$ としてのアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキル基と同様のものを挙げることができる。2-オキソアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキル基の2位に $>C=O$ を有する基を挙げることができる。アルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基については、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシ基と同様のものを挙げることができる。 $R_x$ 及び $R_y$ が結合して形成する基としては、ブチレン基、ペンチレン基等を挙げることができる。

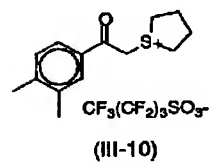
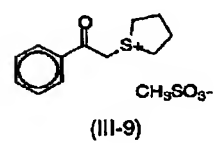
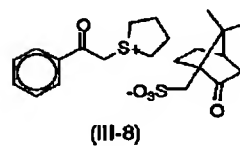
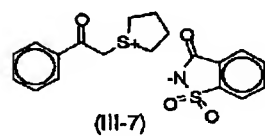
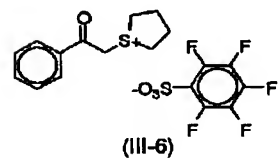
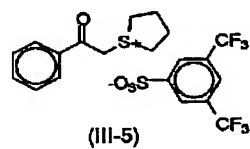
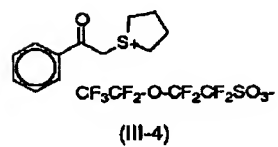
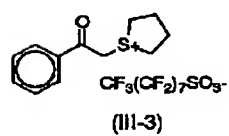
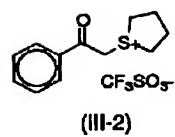
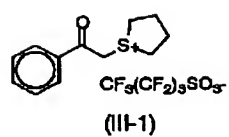
【0163】式(III)の化合物は、環を形成することにより立体構造が固定され、光分解能が向上する。 $R_{1c} \sim R_{7c}$ 中のいずれか2つが結合して環構造を形成する場合については、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ のいずれか1つと $R_{6c}$ 及び $R_{7c}$ のいずれか1つが結合して単結合または連結基となり、環を形成する場合が好ましく、特に $R_{1c}$ と $R_{6c}$ 又は

$R_{7c}$ が結合して単結合または連結基となり環を形成する場合が好ましい。連結基としては、置換基を有していてもよいアルキレン基、置換基を有していてもよいアルケニレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONR-$ （ $R$ は水素原子、アルキル基、アシル基である）、及びこれらを2つ以上組み合わせてなる基を挙げることができ、更に、置換基を有していてもよい、アルキレン基、酸素原子を含むアルキレン基、硫黄原子を含むアルキレン基が好ましい。置換基としては、アルキル基（好ましくは炭素数1～5）、アリール基（好ましくは炭素数6～10、例えばフェニル基）、アシル基（例えば、炭素数2～11）などを挙げることができる。また、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、 $-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-S-$ のように5～7員環を形成する連結基が好ましく、エチレン基、 $-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-S-$ などのように6員環を形成する連結基が特に好ましい。6員環を形成することによりカルボニル平面と $C-S$ +シグマ結合がより垂直に近くなり、軌道相互作用により光分解能が向上する。また、 $R_{1c} \sim R_{7c}$ 及び $R_x$ と $R_y$ のいずれかの位置で、単結合または連結基を介して結合し、式(III)の構造を2つ以上有する化合物であってもよい。

【0164】 $X^-$ は、好ましくはスルホン酸アニオンであり、より好ましくは1位がフッ素原子によって置換されたアルカンスルホン酸アニオン、又は電子吸引性基で置換されたベンゼンスルホン酸である。アルカンスルホン酸アニオンのアルカン部分は、アルコキシ基（例えば炭素数1～8）、パーフルオロアルコキシ基（例えば炭素数1～8）等の置換基で置換されていてもよい。また、電子吸引性基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アシロキシ基、アシル基等を挙げることができる。 $X^-$ は、さらに好ましくは炭素数1～8のパーフロロアルカンスルホン酸アニオンであり、特に好ましくはパーフロロオクタンスルホン酸アニオン、パーフロロブタンスルホン酸アニオン、トリフロロメタンスルホン酸アニオン、最も好ましくはパーフロロブタンスルホン酸アニオン、トリフロロメタンスルホン酸アニオンである。これらを用いることにより酸分解性基の分解速度が向上し、感度が優れ、また発生酸の拡散性が制御され解像力が向上する。以下に、本発明で利用できるフェナシルスルフォニウム塩構造を有する化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0165】

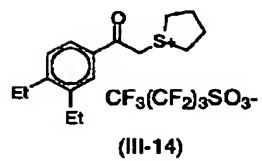
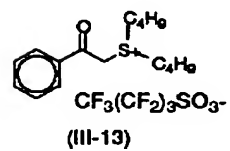
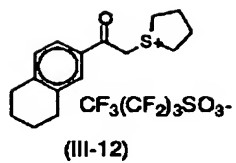
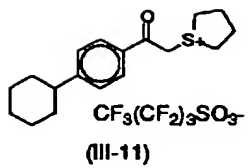
【化54】



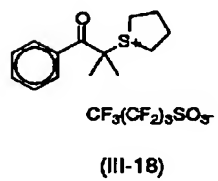
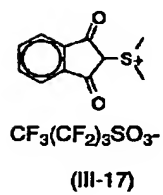
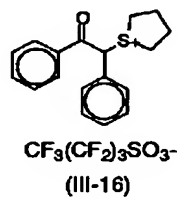
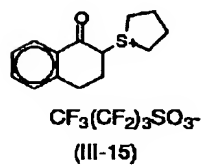
【 0 1 6 6 】

【 化 5 5 】

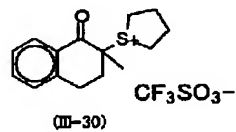
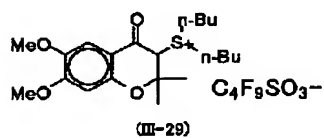
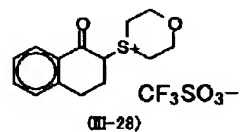
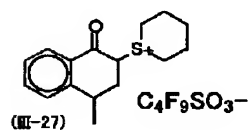
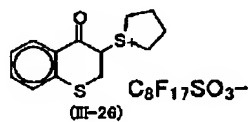
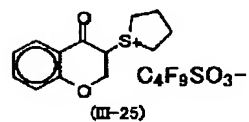
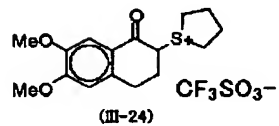
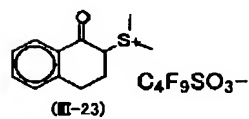
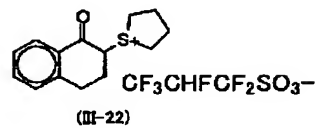
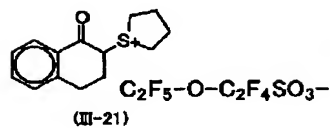
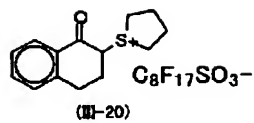
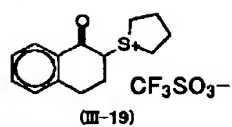
[0167]  
[化56]



10



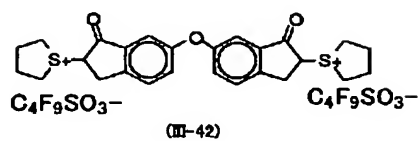
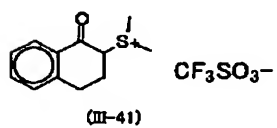
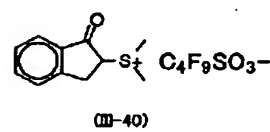
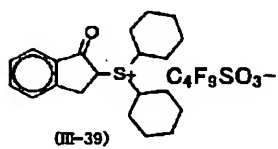
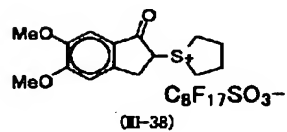
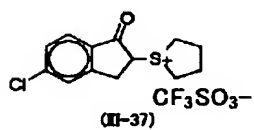
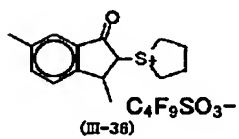
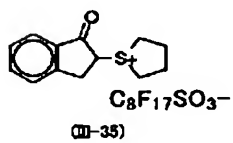
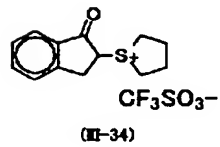
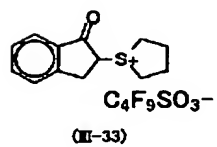
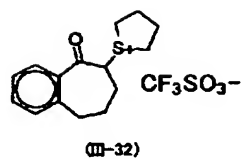
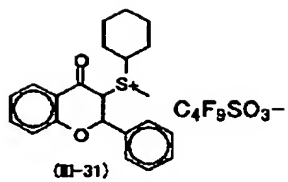
20



【0168】

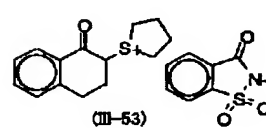
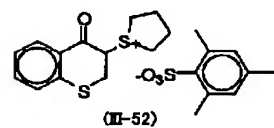
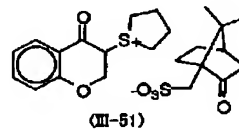
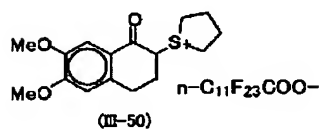
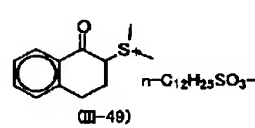
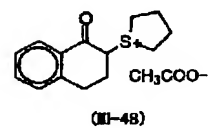
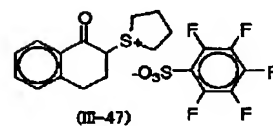
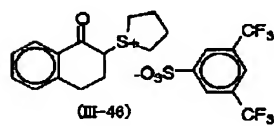
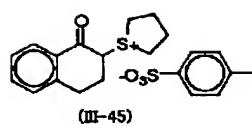
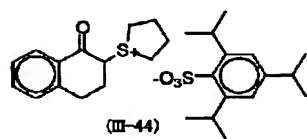
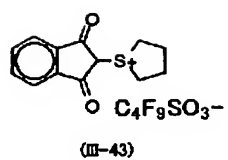
【化57】

75



【0169】

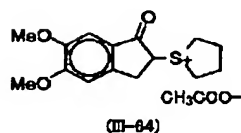
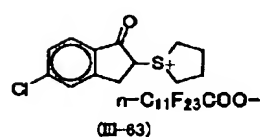
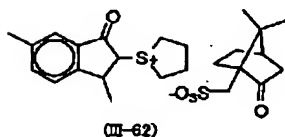
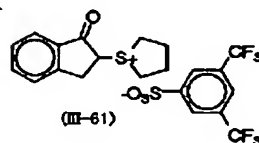
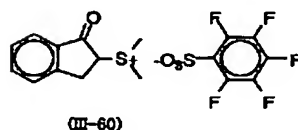
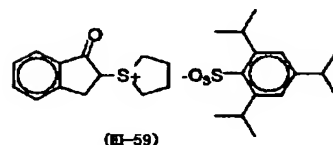
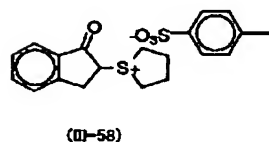
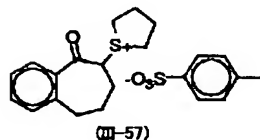
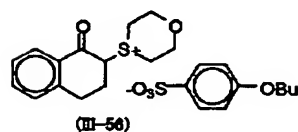
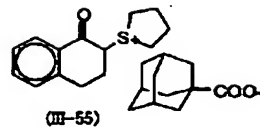
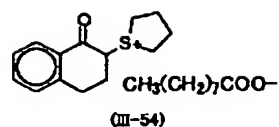
【化58】



【0170】

【化59】





【0171】(B)成分の添加量は、ポジ型レジスト組成物の全固形分を基準として、一般に1質量%以上であり、好ましくは1.5~12質量%、更に好ましくは2~8質量%である。(B)成分は、芳香環を有さないスルホニウム塩又はフェナシルスルホニウム塩構造を有する化合物を単独で使用してもよいし、複数を混合して使用してもよい。また、下記の併用し得る他の酸発生化合物を一種のみ併用しても、複数併用してもよい。

【0172】(B)成分以外の併用しうる酸発生化合物本発明においては、上記(B)成分以外に、活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する他の化合物を併用してもよい。本発明の成分(B)と併用しうる酸発生剤の使用量は、モル比(成分(B)/その他の酸発生剤)で、通常100/0~20/80、好ましくは100/0~40/60、更に好ましくは100/0~50/50である。そのような併用可能な光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光

開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0173】たとえば、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属/有機ハロゲン化物、o-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物を挙げることができる。

【0174】また、これらの活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824

号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

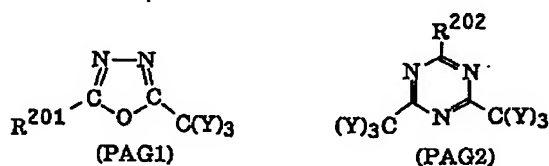
【0175】さらに米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0176】上記併用可能な活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体又は一般式(PAG2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0177】

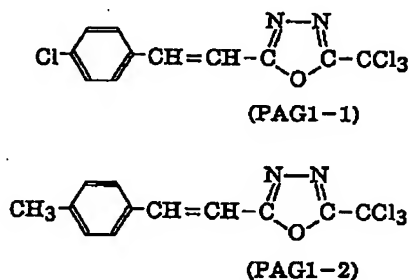
【化60】



【0178】式中、 $R^{201}$ は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 $R^{202}$ は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-C(Y)_3$ をしめす。Yは塩素原子又は臭素原子を示す。具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

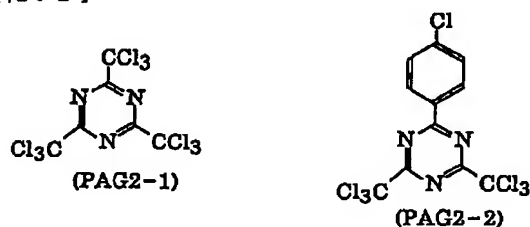
【0179】

【化61】



【0180】

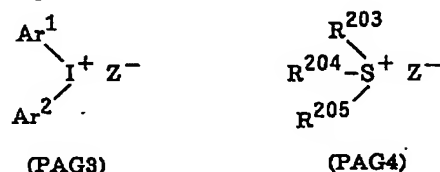
【化62】



【0181】(2) 下記の一般式(PAG3)で表されるヨードニウム塩、又は一般式(PAG4)で表されるスルホニウム塩。

【0182】

【化63】



【0183】ここで式 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基及びハロゲン原子が挙げられる。

【0184】 $R^{203}$ 、 $R^{204}$ 、 $R^{205}$ は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数6~14のアリール基、炭素数1~8のアルキル基及びそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数1~8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基及びハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基である。

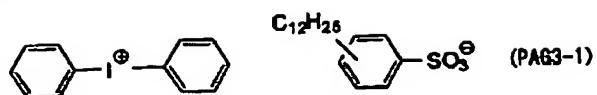
【0185】 $Z^-$ は対アニオンを示し、例えば $BF_4^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $SiF_6^{2-}$ 、 $ClO_4^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0186】また $R^{203}$ 、 $R^{204}$ 、 $R^{205}$ のうちの2つ及び $Ar^1$ 、 $Ar^2$ はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

【0187】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

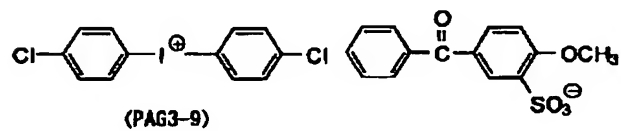
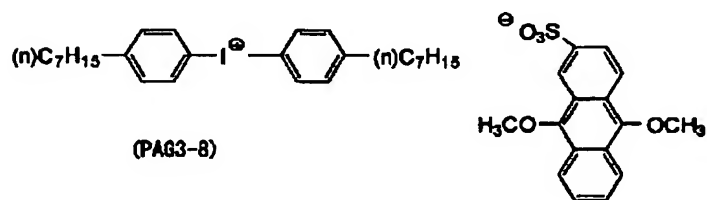
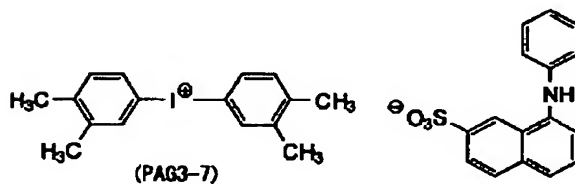
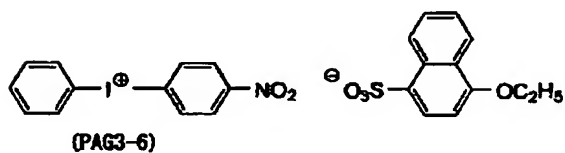
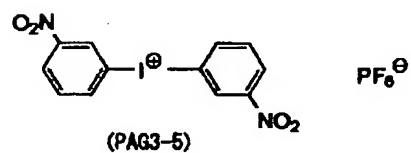
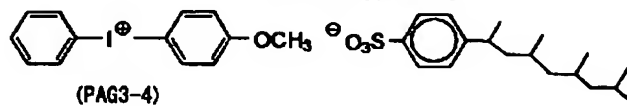
40 【0188】

【化64】



【0189】

\*10\*【化65】

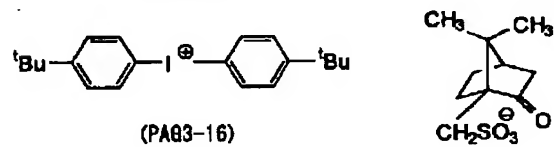
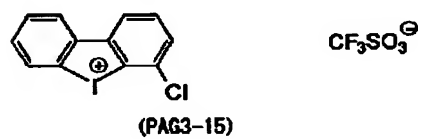
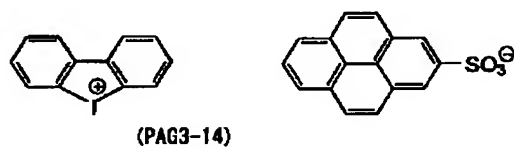
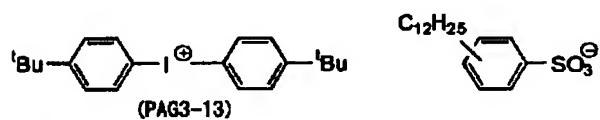
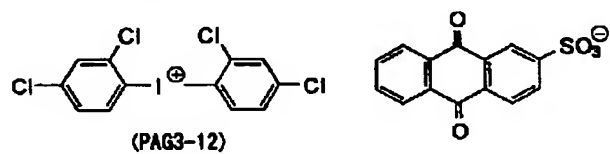
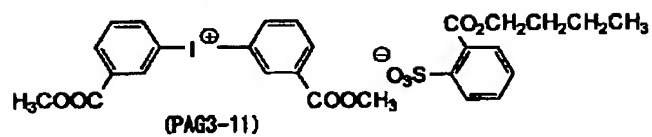
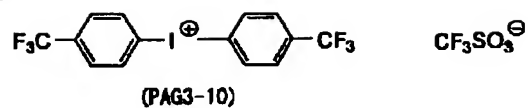


【0190】

【化66】

85

86

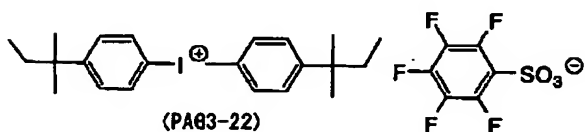
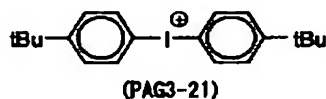
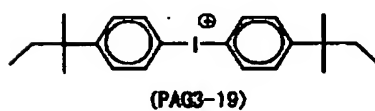
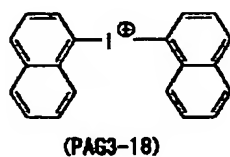
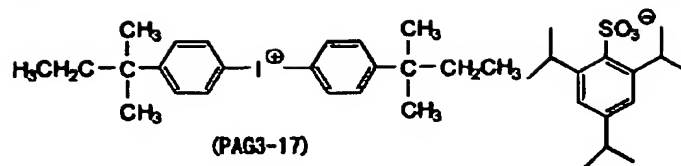


【0191】

【化67】

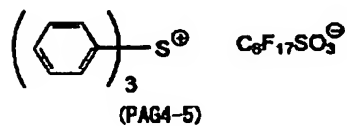
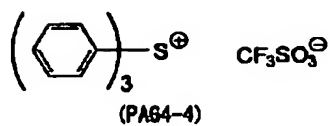
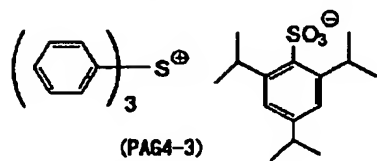
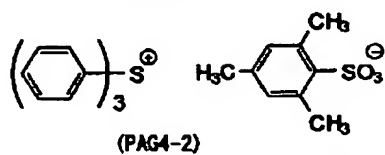
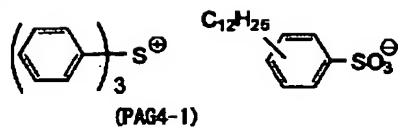
87

88



【0192】

【化68】

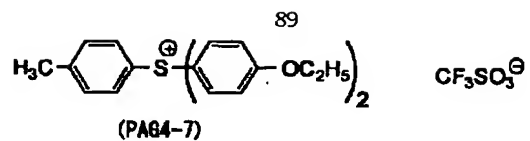


30

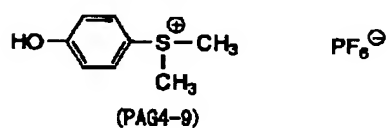
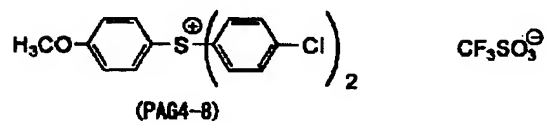
40

【0193】

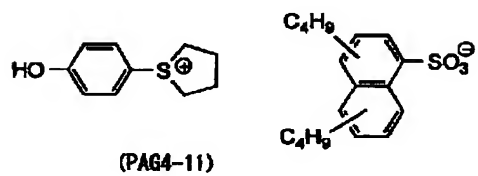
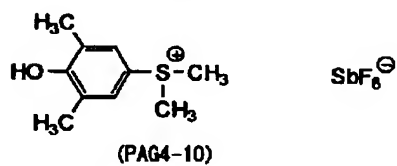
【化69】



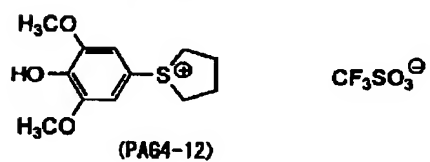
[0194]  
[化70]



10

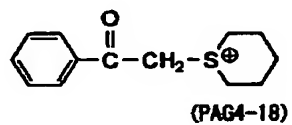
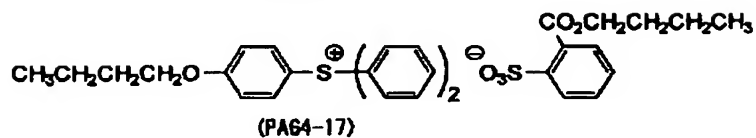
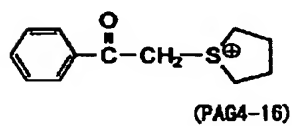
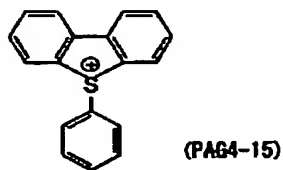
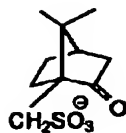
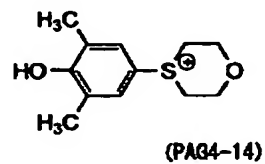
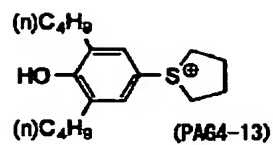


20



91

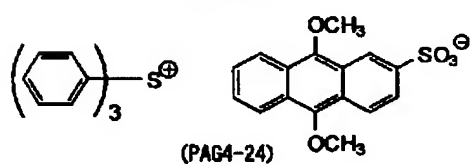
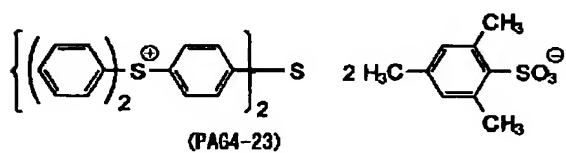
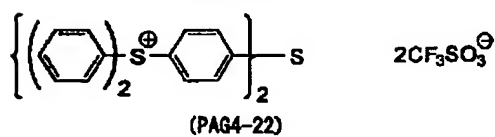
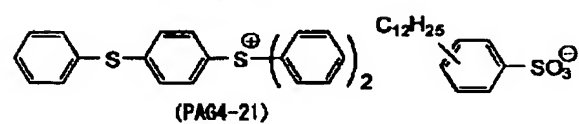
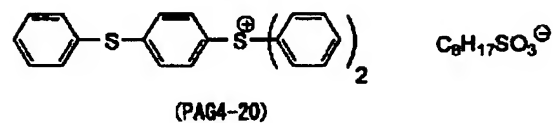
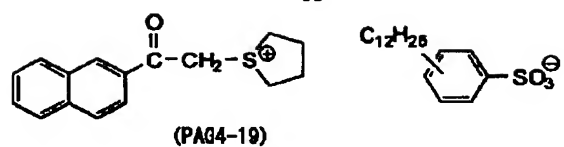
92



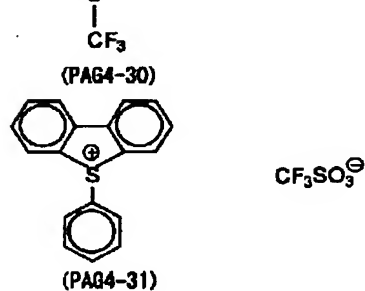
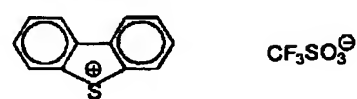
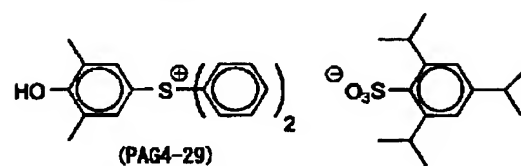
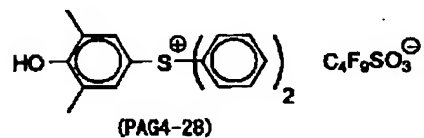
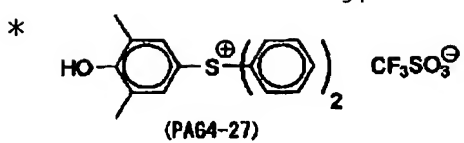
[0195]

[化71]

93

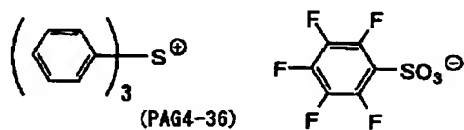
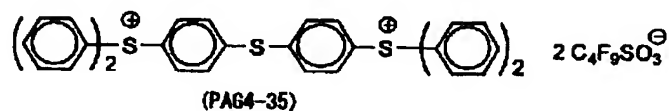
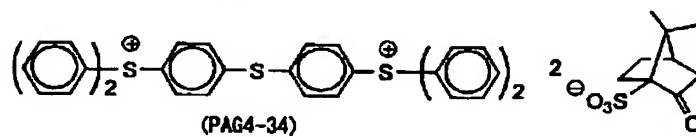
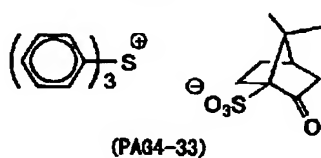
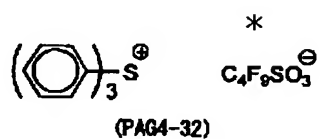


94



[0196]  
[化72]

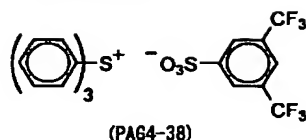
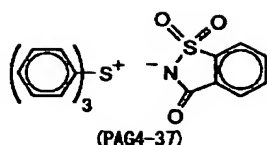
[0197]  
[化73]





【0198】

\* \* 【化74】

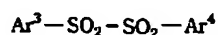


【0199】一般式 (PAG3)、(PAG4) で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば米国特許第 2,807,648 号及び同 4,247,473 号、特開昭 53-101,331 号等に記載の方法により合成することができる。

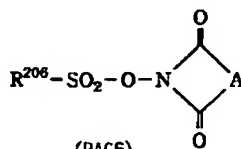
※ 【0200】(3) 下記一般式 (PAG5) で表されるジスルホン誘導体又は一般式 (PAG6) で表されるイミノスルホネート誘導体。

10 【0201】

※ 【化75】



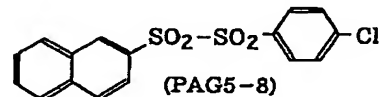
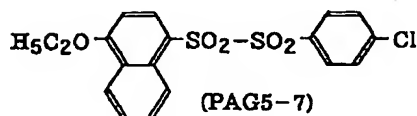
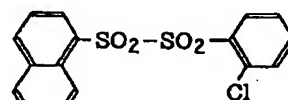
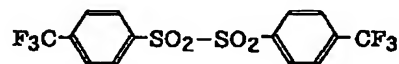
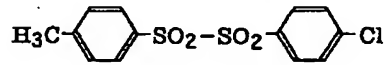
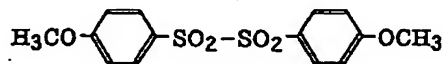
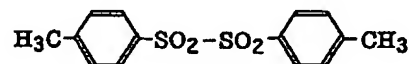
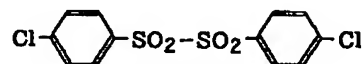
(PAG5)



【0202】式中、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$  は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 $\text{R}^{206}$  は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。A は置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0203】

【化76】



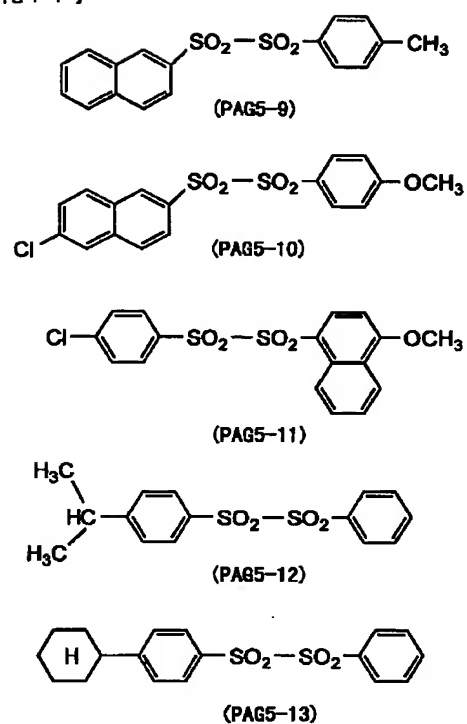
50 【0204】

(50)

特開 2003-241386

【化 77】

97



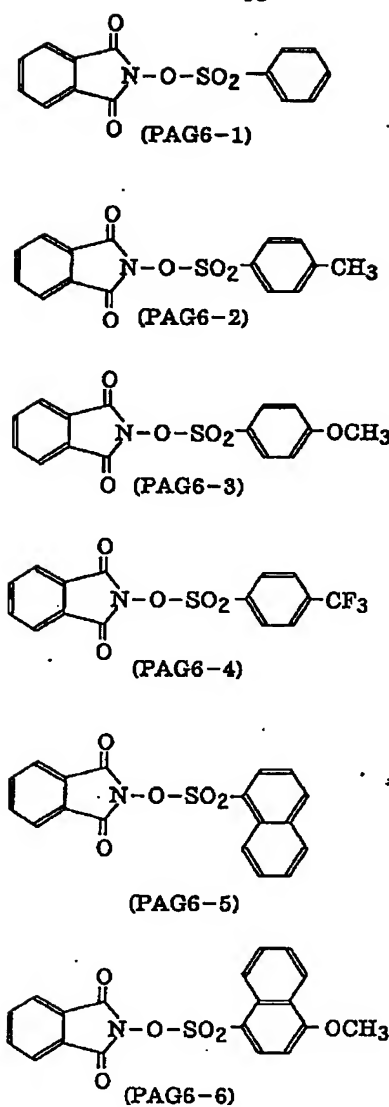
【0205】  
【化 78】

98

10

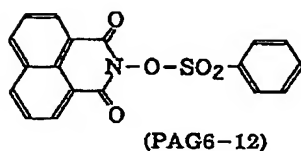
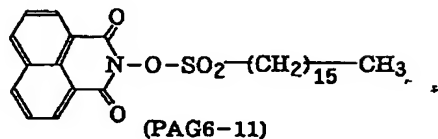
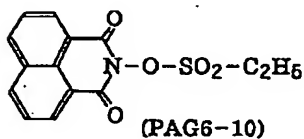
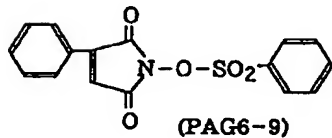
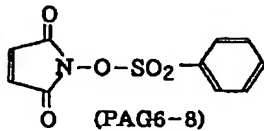
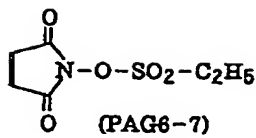
20

30



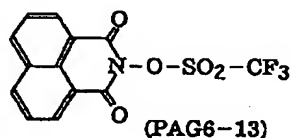
【0206】  
【化 79】

99



【0207】

【化80】

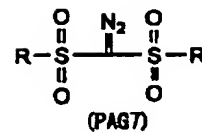


【0208】(4) 下記一般式(PAG7)で表される  
ジアゾスルホン誘導体。

【0209】

【化81】

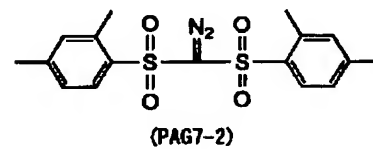
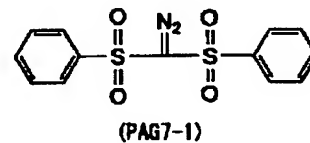
100



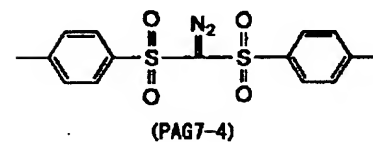
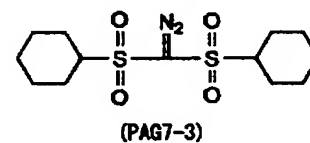
【0210】ここでRは、直鎖状、分岐状又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10 【0211】

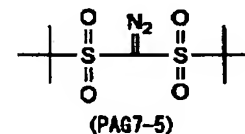
【化82】



20



30



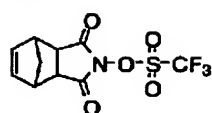
【0212】本発明において、上記の中で特に好ましい併用酸発生剤は、イミノスルホネート誘導体(PAG6)及びジアゾスルホン誘導体(PAG7)であり、特に次のものを挙げることができる。

40 【0213】

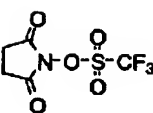
【化83】

101

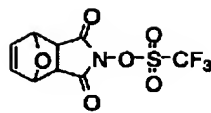
102



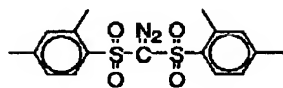
(a1)



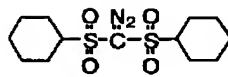
(a2)



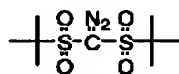
(a3)



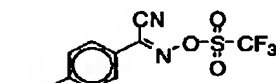
(a4)



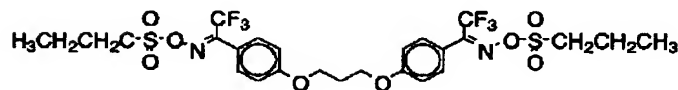
(a5)



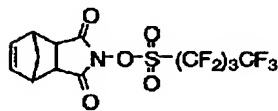
(a6)



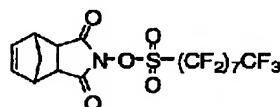
(a7)



(a8)



(a9)



(a10)

# 【0214】[3] (C) フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤

本発明のポジ型レジスト組成物には、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤（フッ素系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤）のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。本発明のポジ型レジスト組成物は、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤を含有することにより、250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公報、特開2002-277862号公報、米国特許第5405720号明細書、同5360692号明細書、同5529881号明細書、同5296330号明細書、同5436098号明細書、同5576143号明細書、同5294511号明細書、同5824451号明細書記載の界面活性剤

を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。使用できる市販のフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤として、例えばエフトップE F301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ化学工業(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0215】また、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤としては、上記に示すような公知のもの他に、テロメリゼーション法(テロマー法ともいわれる)もしくはオリゴメリゼーション法(オリゴマー法ともいわれる)により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を有する重合体を用いた界面活性剤を用いることが出来る。フルオロ脂肪族化合物は、特開2002-90991号公報に記載された方法によって合成することが出来る。フルオロ脂肪族基を有する重合

体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート及び／又は（ポリ（オキシアルキレン））メタクリレートとの共重合体が好ましく、不規則に分布しているものでも、ブロック共重合していてもよい。また、ポリ（オキシアルキレン）基としては、ポリ（オキシエチレン）基、ポリ（オキシプロピレン）基、ポリ（オキシブチレン）基などが挙げられ、また、ポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体）やポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体）基など同じ鎖長内に異なる鎖長のアルキレンを有するようなユニットでもよい。さらに、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体は2元共重合体ばかりでなく、異なる2種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマーや、異なる2種以上の（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）などを同時に共重合した3元系以上の共重合体でもよい。例えば、市販のフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤として、メガファックF178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472（大日本インキ化学工業（株）製）を挙げることができる。さらに、 $C_6F_{11}$ 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 $C_6F_{11}$ 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 $C_6F_{11}$ 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 $C_6F_{11}$ 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、などを挙げることができる。

【0216】フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤の使用量は、ポジ型レジスト組成物全量（溶剤を除く）に対して、好ましくは0.0001～2質量%、より好ましくは0.001～1質量%である。

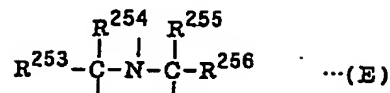
#### 【0217】〔4〕(D) 酸拡散抑制剤

本発明の組成物には、活性光線又は放射線の照射後、加熱処理までの経時による性能変動（パターンのT-top形状形成、感度変動、パターン線幅変動等）や塗布後の経時による性能変動、更には活性光線又は放射線の照射後、加熱処理時の酸の過剰な拡散（解像度の劣化）を防止する目的で、酸拡散抑制剤を添加することが好ましい。酸拡散抑制剤としては、有機塩基性化合物であり、例えば塩基性窒素を含有する有機塩基化合物であり、共役酸のpKa値で4以上の化合物が好ましく使用され

る。具体的には下記式（A）～（E）の構造を挙げることができる。

【0218】

【化84】



【0219】ここで、 $R^{250}$ 、 $R^{251}$ 及び $R^{252}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～6個のアルキル基、炭素数1～6個のアミノアルキル基、炭素数1～6個のヒドロキシアルキル基又は炭素数6～20個の置換もしくは非置換のアリール基を表し、ここで、 $R^{251}$ と $R^{252}$ は、互いに結合して環を形成してもよい。 $R^{253}$ 、 $R^{254}$ 、 $R^{255}$ 及び $R^{256}$ は、同一でも異なってもよく、炭素数1～6個のアルキル基を表す。更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。

【0220】好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダゾール、置換もしくは未置換のイミダゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のビベラジン、置換もしくは未置換のビベリジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0221】特に好ましい化合物として、グアニジン、

1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4, 5-ジフェニルイミダゾール、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、

【0222】3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

【0223】酸発生剤と有機塩基性化合物の組成物中の使用割合は、(酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)=2.5~300であることが好ましい。該モル比が2.5未満では低感度となり、解像力が低下する場合があります。また、300を越えると露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの太りが大きくなり、解像力も低下する場合がある。(酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)は、好ましくは5.0~200、更に好ましくは7.0~150である。

【0224】[5]本発明の組成物に使用されるその他の成分

#### (1) 溶剤類

本発明の組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かし支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メト

キシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0225】精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上へのパターン形成工程は、基板(例:シリコン/二酸化シリコン皮覆、ガラス基板、ITO基板等の透明基板等)上に、本発明のポジ型フォトリソレジスト組成物を塗布し、次に活性光線又は放射線描画装置を用いて照射を行い、加熱、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストパターンを形成することができる。

【0226】本発明のポジ型レジスト組成物のアルカリ現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適量添加して使用することもできる。これらのアルカリ現像液の中で好ましくは第四アンモニウム塩、更に好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の水溶液である。アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常0.1~20質量%、好ましくは0.2~15質量%、更に好ましくは0.5~10質量%である。アルカリ現像液のpHは、通常10.0~15.0、好ましくは10.5~14.5、更に好ましくは11.0~14.0である。

#### 【0227】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

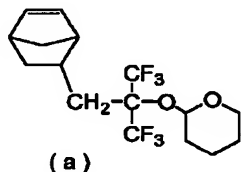
【0228】[合成例1] 1Lオートクレーブ中にノルボルネン9.4g(0.10モル)、ノルボルネン-2-カルボン酸t-ブチルエステル19.4g(0.10モル)の1, 1, 2-トリクロロ-2-トリフルオロエタン150ml溶液を入れ、窒素雰囲気下200psiに加圧した。更にテトラフルオロエチレン20g(0.20モル)を注入し、攪拌下、50℃に加熱した。この反応液にジ(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート1.2gの1, 1, 2-トリクロロ-2-トリフルオロエチレン15ml溶液を20分かけて注入し、

更に20時間攪拌を続けた。反応終了後、反応液をメタノール2L中に激しく攪拌しながら投入し、白色の樹脂を析出させた。析出した樹脂を濾別、真空下乾燥後、本発明の樹脂(1)23.5gを得た。GPC測定により、樹脂(1)の分子量は重量平均(Mw)で6,200であった。また $C^{13}$ -NMR測定により、樹脂(1)の組成を調べたところ、モル比で構造例(F-1)/ノルボルネン/(B-16)=45/30/25であった。尚、構造単位の参照番号は、本明細書中の上記本発明の樹脂(A)で具体例として示した構造単位に付した

番号を指す。  
 [0229][合成例2]下記モノマー(a)14.3g(0.04モル)、無水マレイン酸3.9g(0.04モル)、*t*-ブチルアクリレート2.6g(0.02モル)をMEK100mlに溶解し、窒素気流下、70℃に加熱した。重合開始剤として、V-601(和光純薬工業(株)製)0.2gを加え、3時間攪拌した。更にV-601を0.2g追加し、4時間攪拌を続けた。その後、反応液を*t*-ブチルメチルエーテル1L中に激しく攪拌しながら投入し、白色の樹脂を析出させた。析出した樹脂を濾別、真空下乾燥後、本発明の樹脂(2)12.1gを得た。GPC測定により、樹脂(2)の分子量は重量平均(Mw)で8,900であった。また $C^{13}$ -NMR測定により、樹脂(2)の組成を調べたところ、モル比で構造例(F-21)/無水マレイン酸/(B-4)=39/38/23であった。

[0230]

[化85]

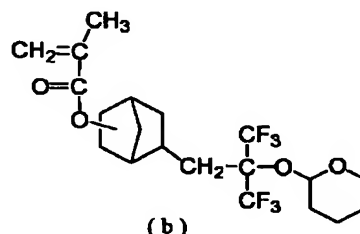


[0231][合成例3]下記モノマー(b)6.7g(0.015モル)、2-メチル-2-アダマンタンメタクリレート1.4g(0.006モル)、メバロニックラクトンメタクリレート1.8g(0.009モル)を1-メトキシ-2-プロパノール30mlに溶解し、窒素気流及び攪拌下70℃にて重合開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(和光純薬工業(株)製;商品名V-65)0.1gと、モノマー(b)15.6g(0.035モル)、2-メチル-2-アダマンタンメタクリレート3.3g(0.014モル)、メバロニックラクトンメタクリレート4.2g(0.021モル)の1-メトキシ-2-プロパノール70ml溶液とを2時間かけて滴下した。2時間後開始剤0.1gを追加し、更に2時間反応を行った。その後90℃に昇温し攪拌を1時間続けた。反応液を放冷後、イオン交換水/メタノール(1/1)1Lに激しく攪拌

しながら投入することにより、白色樹脂を析出させた。得られた樹脂を減圧下で乾燥後、本発明の樹脂(3)15.8gを得た。GPCにて分子量を測定したところ、重量平均(Mw)で10,200であった。また $C^{13}$ -NMR測定により、樹脂(3)の組成を調べたところ、モル比で構造例(F-30)/(B-7)/(B-11)=48/21/31であった。

[0232]

[化86]



[0233][合成例4~8]以下、同様にして表1に示す本発明(A)の樹脂を合成した。

[0234]

[表1]

表1 本発明の樹脂(A)の合成

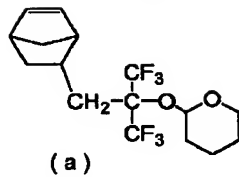
樹脂(A)	組成(樹脂中の構造単位とモル比)	分子量
(4)	(F-1)/(F-21)/(B-16) =48/33/19	4500
(5)	(F-50)/(B-7)/(B-11) =31/35/34	9200
(6)	(F-55)/無水マレイン酸/(B-4) =40/37/23	7400
(7)	(F-16)/無水マレイン酸/(B-8) =43/34/23	6300
(8)	(F-26)/無水マレイン酸/(B-12) =40/33/27	8900

[0235][合成例9]1Lオートクレーブ中にノルボルネン9.4g(0.10モル)、下記モノマー(a)35.8g(0.10モル)の1,1,2-トリクロロトリフルオロエチレン150ml溶液を入れ、窒素雰囲気下200psiに加圧した。更にテトラフルオロエチレン20g(0.20モル)を注入し、攪拌下、50℃に加熱した。この反応液にジ(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート1.2gの1,1,2-トリクロロトリフルオロエタン15ml溶液を20分かけて注入し、更に20時間攪拌を続けた。反応終了後、反応液をメタノール2L中に激しく攪拌しながら投入し、白色の樹脂を析出させた。析出した樹脂を濾別、真空下乾燥後、本発明の樹脂(9)37.4gを得た。GPC測定により、樹脂(13)の分子量は重量平均(Mw)で8,800であった。また $C^{13}$ -NMR測定により、樹脂(9)の組成を調べたところ、モル比で構造例(F-1)/(F-21)/ノルボルネン=48/30/22であった。

[0236]

[化87]

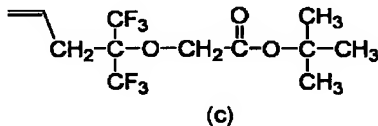
109



【0237】【合成例10】合成例9のモノマー(a)の代わりに、下記モノマー(c) 32.2g (0.04モル)を用い、以下合成例9と同様にして、本発明の樹脂(10) 34.1gを合成した。GPC測定により、樹脂(10)の分子量は重量平均(Mw)で7,400であった。また $C^{13}$ -NMR測定により、樹脂(10)の組成を調べたところ、モル比で構造例(F-1)/(F-15)/ノルボルネン=49/25/26であった。

【0238】

【化88】



【0239】【合成例11~14】以下、同様にして表2に示す本発明(A)の樹脂を合成した。

【0240】

【表2】

表2 本発明の樹脂(A)の合成

樹脂(A)	組成(樹脂中の構造単位とモル比)	分子量
(11)	(F-1)/(F-20)/(B-4) =48/30/22	9300
(12)	(F-2)/(F-22)/(B-4) =42/38/19	7900
(13)	(F-12)/(F-21)/ノルボルネン =23/38/39	5800
(14)	(F-1)/(F-16)/(B-16) =34/26/40	9500

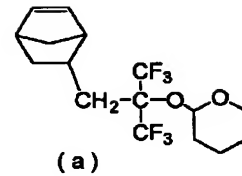
【0241】【合成例15】下記モノマー(a) 14.3g (0.04モル)、無水マレイン酸 3.9g (0.04モル)、ノルボルネン-2-カルボン酸 2-(パーフルオロオクチル)エチル 11.7g (0.02モル)をMEK 100mlに溶解し、窒素気流下、70℃に加熱した。重合開始剤として、V-601(和光純薬工業(株)製) 0.2gを加え、3時間攪拌した。更にV-601を0.2g追加し、4時間攪拌を続けた。その後、反応液をト-ブチルメチルエーテル 1L中に激しく攪拌しながら投入し、白色の樹脂を析出させた。析出した樹脂を濾別、真空下乾燥後、本発明の樹脂(15) 16.2gを得た。GPC測定により、樹脂(15)の分子量は重量平均(Mw)で8,700であった。また $C^{13}$ -NMR測定により、樹脂(15)の組成を調べたところ、モル比で構造例(F-21)/(F-55)/無水マレイン酸=42/18/40であった。

50

110

【0242】

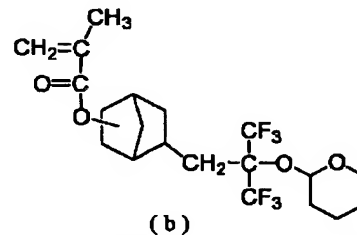
【化89】



【0243】【合成例16】下記モノマー(b) 6.7g (0.015モル)、2-(パーフルオロオクチル)エチルメタクリレート 2.7g (0.005モル)、2-メチル-2-アダマンタンメタクリレート 1.2g (0.005モル)、メバロニックラクトンメタクリレート 1.0g (0.005モル)を1-メトキシ-2-プロパノール 30mlに溶解し、窒素気流及び攪拌下70℃にて重合開始剤 2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(和光純薬工業(株)製;商品名V-65) 0.1gと、モノマー(b) 15.6g (0.035モル)、2-(パーフルオロオクチル)エチルメタクリレート 6.4g (0.012モル)、2-メチル-2-アダマンタンメタクリレート 2.8g (0.012モル)、メバロニックラクトンメタクリレート 2.4g (0.012モル)の1-メトキシ-2-プロパノール 70ml溶液とを2時間かけて滴下した。2時間後開始剤 0.1gを追加し、更に2時間反応を行った。その後90℃に昇温し攪拌を1時間続けた。反応液を放冷後、イオン交換水/メタノール(1/1) 1Lに激しく攪拌しながら投入することにより、白色樹脂を析出させた。得られた樹脂を減圧下で乾燥後、本発明の樹脂(16) 21.5gを得た。GPCにて分子量を測定したところ、重量平均(Mw)で10,500であった。また $C^{13}$ -NMR測定により、樹脂(16)の組成を調べたところ、モル比で構造例(F-30)/(F-48)/(B-7)/(B-11)=48/15/18/19であった。

【0244】

【化90】



【0245】【合成例17~19】以下、同様にして表3に示す本発明の樹脂(A)を合成した。

【0246】

【表3】



表3 本発明の樹脂(A)の合成

樹脂(A)	組成(樹脂中の構造単位とモル比)	分子量
(17)	(F-15)/(F-58)/無水マレイン酸=30/24/46	9700
(18)	(F-25)/(F-55)/(B-4)/無水マレイン酸=21/18/25/36	7800
(19)	(F-30)/(F-54)/(B-7)/(B-13)=38/15/31/16	9900

【0247】[合成例20] 4-[ビス(トリフルオロメチル)-ヒドロキシメチル]スチレン13.5g (0.05モル)、メタクリロニトリル3.4g (0.05モル)をN,N-ジメチルアセトアミド100mlに溶解し、窒素気流下、70℃に加熱した。重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(和光純薬工業(株)製;商品名V-65)0.1gを加え、3時間攪拌した。更にV-65を0.1g追加し、4時間攪拌を続けた。その後、反応液をメタノール/トープチルメチルエーテル(1/1)1L中に激しく攪拌しながら投入し、白色の樹脂を析出させた。析出した樹脂を濾別、真空下乾燥後、THF100mlに溶解し、エチルビニルエーテル2.9g (0.04モル)を加え、p-トルエンスルホン酸を触媒量添加して、室温にて8時間攪拌した。反応液にトリエチルアミンをp-トルエンスルホン酸触媒の2倍量加えて反応を停止させ、超純水3L中に激しく攪拌しながら投入した。析出した樹脂を濾別、乾燥して本発明の樹脂(20)14.1gを得た。GPC測定により、樹脂(20)の分子量は重量平均(Mw)で10,900であった。またC<sup>13</sup>-NMR、IR測定により、樹脂(20)の組成を調べたところ、モル比で構造例(F-39)/(F-42)/(C-10)=16/36/48であった。

【0248】[合成例21~23] 以下同様にして、表4に示す本発明の樹脂(A)を合成した。

【0249】

【表4】

表4 本発明の樹脂(A)の合成

樹脂(A)	組成(樹脂中の構造単位とモル比)	分子量
(21)	(F-39)/(F-41)/(C-10)=14/38/48	11100
(22)	(F-39)/(F-43)/(C-10)=13/39/48	12600
(23)	(F-1)/(B-4)/(C-8)=43/34/23	7400

【0250】[合成例24~41]

樹脂(25)の合成

還流管及び窒素導入管を備えた100mlの3つ口フラスコ中に、4-(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)スチレン(セントラル硝子社製)、4-(1-メトキシエトキシ)スチレン(東ソー社製)を各々モル比50/50の割合で仕込んだ後、テトラヒドロフラン

を加え、モノマー濃度30重量%の反応液全30gを調整した。それを攪拌及び窒素気流下65℃まで加熱した。重合開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(和光純薬工業(株)製;商品名V-65)を前記2つのモノマー合計のモル数に対して5.0モル%添加し、窒素気流下攪拌しながら8時間反応させた。得られた反応液にヘキサン200mlを添加し、生成したポリマーを溶液から沈殿させて未反応モノマーを分離精製した。C<sup>13</sup>NMRから求めたポリマー組成は、49/51であった。得られたポリマーをGPC(THF溶媒中、標準ポリスチレン換算)にて分析したところ、重量平均分子量10,200、分散度2.20、ポリマー中に含まれる分子量1000以下の割合は15重量%であった。以下、同様にして表5に示す本発明の樹脂(A)を合成した。

【0251】

【表5】

表5 本発明の樹脂(A)の合成

樹脂(A)	組成(樹脂中の構造単位とモル比)	分子量
(24)	(I I-1)/(A-1)=48/52	8900
(25)	(I I-1)/(A-2)=49/51	10200
(26)	(I I-1)/(A-3)=53/47	5800
(27)	(I I-1)/(A-10)=61/39	9200
(28)	(I I-1)/(A-19)=64/36	8500
(29)	(I I-1)/(A-34)=60/40	8600
(30)	(I I-1)/(A-35)=51/49	8800
(31)	(I I-2)/(A-19)=64/36	10100
(32)	(I I-4)/(A-26)=52/48	12100
(33)	(I I-1)/(B-7)=78/22	9200
(34)	(I I-1)/(A-19)/(V I-2)=64/26/10	9200
(35)	(I I-1)/(A-19)/(F-7)=58/33/9	9500
(36)	(I I-1)/(B-4)/(V I-2)=61/24/15	10600
(37)	(I I-3)/(B-8)/(F-7)=49/38/15	9200
(38)	(I I-4)/(B-12)/(F-24)=59/33/8	8300
(39)	(II-1)/(A-1)/(B-6)=48/30/22	9200
(40)	(II-1)/(A-2)/(B-8)=51/39/10	8400
(41)	(II-1)/(A-1)/(B-1)/(C-1)=48/36/11/5	10200

【0252】実施例1~26、比較例1~3

上記表1~5に示した(A)成分の樹脂1.2g、光酸発生剤(本発明の(B)成分及び他の酸発生剤)0.03g、(C)成分の界面活性剤100ppm、(D)成分の塩基性化合物0.0012gを溶剤19.6gに溶解させた試料溶液を、0.1μmのポリテトラフルオロエチレンフィルターで濾過してポジ型レジスト組成物を調製した(表6)。尚、表6において、光酸発生剤の参照番号は、明細書中の上記に記載した具体例に付した番号を指す。

【0253】

【表6】

表6

実施例	(A)樹脂	光酸発生剤 (重量比)	(C)界面活 性剤	(D)塩基性 化合物 (重量比)	溶剤 (重量比)
1	(1)	(II-1)	W-1	(N-3)	S-2
2	(2)	(II-2)	W-1	(N-1)	S-2
3	(3)	(II-3)	W-1	(N-1)/(N-2)=50/50	S-2
4	(4)	(II-4)	W-1	(N-4)	S-2
5	(5)	(II-5)	W-1	(N-2)	S-2
6	(6)	(II-6)	W-1	(N-6)	S-2
7	(7)	(II-7)	W-2	(N-3)	S-2
8	(8)	(II-8)	W-1	(N-7)	S-2
9	(9)	(II-9)	W-1	(N-5)	S-2/S-3= (80/20)
10	(10)	(II-10)	W-1	(N-4)	S-2
11	(11)	(II-11)	W-2	(N-2)/(N-3)=50/50	S-2/S-3= (90/10)
12	(12)	(II-12)	W-1	(N-5)	S-2
13	(13)	(II-13)	W-1	(N-3)	S-2
14	(14)	(II-14)	W-1	(N-1)	S-2
15	(15)	(II-15)	W-1	(N-2)	S-2/S-3= (70/30)
16	(17)	(II-16)	W-2	(N-6)	S-2
17	(18)	(II-17)	W-2	(N-1)	S-2
18	(19)	(II-19)	W-1	(N-7)	S-2
19	(21)	(II-20)	W-1	(N-7)	S-2
20	(22)	(II-21)	W-1	(N-1)	S-2
21	(23)	(II-22)	W-1	(N-1)	S-2
22	(39)	(II-11)/(III-48)= 50/50	W-2	(N-2)	S-2
23	(41)	(II-11)/(III-1)= 50/50	W-1	(N-3)	S-1/S-2= (5/95)
24	(24)	(II-11)/(PAG4-1)= 50/50	W-1	(N-3)	S-2/S-3= (90/10)
25	(26)	(II-11)/(PAG5-1)= 50/50	W-1	(N-4)	S-1/S-2= (5/95)
26	(32)	(II-11)/(PAG7-1)= 50/50	W-1	(N-5)	S-2
比較例1	(1)	(PAG4-1)	W-1	(N-2)	S-2
比較例2	(26)	(PAG4-1)	W-1	(N-3)	S-1/S-2= (5/95)
比較例3	(p-1-(エトキシ)エトキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン=35/65	(II-1)	W-2	(N-2)	S-2

【0254】尚、上記表中、界面活性剤の略号は、以下を意味する。

W-1：メガファックF176（大日本インキ（株）製）（フッ素系）

W-2：メガファックR08（大日本インキ（株）製）（フッ素及びシリコン系）

【0255】上記表中、塩基性化合物の略号は、以下を意味する。

N-1：1，5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン

N-2：2，4，5-トリフェニルイミダゾール

N-3：N-ヒドロキシエチルピペリジン

N-4：2，6-ジイソプロピルアニリン

N-5：ジシクロヘキシルメチルアミン

N-6：ヘキサメチレントトラミン

N-7：1，8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン

ウンデセン

【0256】更に、溶剤の略号は、以下を意味する。

S-1：乳酸エチル

S-2：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

40 S-3：プロピレングリコールモノメチルエーテル

【0257】上記にて得られたポジ型レジスト組成物の透過率、DOF（デフォーカスラチチュード）及びネガ化について下記の通り評価した。評価結果を表7に示す。

（1）透過率測定

これらのポジ型レジスト組成物をMgF<sub>2</sub>基板にスピンコーティングし、ホットプレートを用いて100℃で90秒間ベークし、厚さ200nmのレジスト層をMgF<sub>2</sub>基板上に作成した。真空紫外光度計（日本分光製、VUV200S）を用いて157nmにおける透過率を測

定した。

【0258】(2) DOF (デフォーカスラチチュード) 評価

スピンコーターによりシリコン基板上に反射防止膜 (ARC 25: ブリュウワーサイエンス社製) を 600 オングストローム均一に塗布し、190℃、240 秒間加熱乾燥を行なった。その後、各ポジ型レジスト組成物をスピンコーターで塗布して、120℃、90 秒間加熱乾燥を行い、厚さ 0.3 μm のレジスト膜を得た。得られたレジスト膜に対し、Canon 社 KrF エキシマステッ

パー (FPA-3000EX5: NA0.60) を用い

画像形成を行い、110℃、90 秒にて後加熱した後、0.262 N の TMAH 水溶液で現像することにより、0.20 μm の L/S パターンを形成させた。0.20 μm のラインアンドスペース (= 1/1) を再現する露光量において 0.20 μm のデフォーカスラチチュード (DOF) を観察した。

【0259】(3) ネガ化評価

各ポジ型レジスト組成物を、スピンコーターにより、ヘキサメチレンジシラザン処理を施したシリコンウエハー

上に塗布し、120℃で90秒間ホットプレート上で加熱乾燥して、膜厚 0.1 μm のレジスト膜を得た。得ら

れたレジスト膜に対し、157 nm のレーザー照射装置 VUVES-4500 (リソテックジャパン製) を用い、1 mJ/cm<sup>2</sup> ~ 100 mJ/cm<sup>2</sup> の範囲の露光量

を照射した。露光後、110℃90秒間、ホットプレートで加熱し、0.262 N の TMAH 水溶液で現像処理を行なった。現像後に膜厚を測定し、50 mJ/cm<sup>2</sup>

~ 100 mJ/cm<sup>2</sup> の高露光量領域において、レジスト膜が完全に溶解しているものを○、残膜が見られるもの

のを、ネガ化の懸念があるとして×とした。

【0260】

【表7】

表7

実施例	透過率 @157 μm[%]	DOF[μm]	ネガ化
1	48	0.7	○
2	43	0.7	○
3	45	0.7	○
4	42	0.8	○
5	48	0.7	○
6	49	0.7	○
7	46	0.8	○
8	45	0.6	○
9	44	0.7	○
10	42	0.8	○
11	47	0.7	○
12	48	0.9	○
13	49	0.8	○
14	46	0.8	○
15	45	0.7	○
16	44	0.7	○
17	42	0.7	○
18	47	0.8	○
19	43	0.7	○
20	45	0.8	○
21	42	0.8	○
22	48	0.7	○
23	49	0.7	○
24	46	0.8	○
25	45	0.7	○
26	44	0.7	○
比較例1	34	0.4	×
比較例2	35	0.5	×
比較例3	18	0.6	○

【0261】表7の結果より、本発明の組成物は、透過率が高く、デフォーカスラチチュードが広く、またネガ化の評価においてもレジスト膜が実質的に完全に溶解しており優れたものであることが判る。

【0262】スピンコーターによりシリコン基板上に反射防止膜 (ARC 25、ブリュウワーサイエンス社製) を 600 オングストローム均一に塗布し、190℃、240 秒間乾燥を行った。その後、各ポジ型レジスト組成物をスピンコーターで塗布した後、120℃、90 秒間加熱乾燥を行い、厚さ 0.12 μm のレジスト膜を得た。得られたレジスト膜に対し、密着型露光用マスクを介して、157 nm のレーザー照射装置 VUVES-4500 (リソテックジャパン社製) を用いて、1 ~ 100 mJ/cm<sup>2</sup> の範囲の露光量を照射した。露光後、110℃、90 秒間、ホットプレートで加熱し、0.262 N の TMAH 水溶液で現像処理を行うことにより、0.35 μm の L/S パターンを形成させた。0.35 μm のラインアンドスペース (1/1) を再現する露光量に於いて、下記の通り LER (ラインエッジラフネス)、掘引き形状を観察した。その結果を下記表 8 に示す。尚、表中に於いて、「-」とあるのは、解像力が 0.35 μm 以上であり、当該評価を実施することができなかったことを意味する。

【0263】(4) LER (ラインエッジラフネス) 評価

LER (ラインエッジラフネス) の評価は、測長走査型電子顕微鏡 (CD-SEM) を使用して、0.35 μm のラインアンドスペース (1/1) のエッジについて測

定した。測定モニター内で、パターンエッジを複数位置で検出し、その検出位置のパラッキの分散 ( $3\sigma$ ) をエッジラフネスの指標とした。値は小さいほど好ましい。

【0264】(5) 裾引き形状評価

寸法サイズ0.35  $\mu\text{m}$  のラインアンドスペースパターンを、SEM (株) 日立製作所製 S-8840) により観察し、図1に示される裾引き形状の程度を下記式によって評価した。数値が小さい程、裾引きの程度が小さいことを示す。

式  $(B-A)/2B \times 100 (\%)$

【0265】

【表8】

表8

	LER	裾引き形状
実施例1	4.9	15
実施例2	5.0	14
実施例3	5.1	13
実施例4	5.1	14
実施例5	4.9	12
実施例6	5.0	15
実施例7	4.9	12
実施例8	4.8	13
実施例9	5.1	14
実施例10	5.0	15
実施例11	4.9	13
実施例12	4.8	12
実施例13	4.9	14
実施例14	4.7	13
実施例15	4.8	15
実施例16	4.9	13
実施例17	4.8	14
実施例18	4.8	15
実施例19	4.9	15
実施例20	5.1	16
実施例21	4.9	15
実施例22	5.0	14
実施例23	5.2	13
実施例24	6.1	13
実施例25	5.9	13
実施例26	5.0	15
比較例1	9.3	30
比較例2	10.8	35
比較例3	—	—

【0266】表8から、本発明のポジ型レジスト組成物は、ラインエッジラフネスが小さく、裾引きが小さいことが明らかである。

【0267】実施例27～69、比較例4～6

上記表1～5に示した(A)成分の樹脂1.2g、光酸発生剤(本発明の(B)成分及び他の酸発生剤)0.03g、(C)成分の界面活性剤100ppm、(D)成分の塩基性化合物0.0012gを溶剤19.6gに溶解させた試料溶液を、0.1  $\mu\text{m}$  のポリテトラフルオロエチレンフィルターで濾過してポジ型レジスト組成物を調製した(表9及び10)。尚、表9及び10において、光酸発生剤の参照番号は、明細書中の上記に記載した具体例に付した番号を指す。

【0268】

【表9】

表9

実施例	(A)樹脂	(B)光酸発生剤 (重量比)	(C)界面活性剤	(D)塩基性 化合物 (重量比)	溶剤 (重量比)
27	(1)	(III-1)	W-1	(N-3)	S-2
28	(2)	(III-2)	W-1	(N-1)	S-2
29	(3)	(III-5)	W-1	(N-1)/(N-2)= 50/50	S-2
30	(4)	(III-8)	W-1	(N-4)	S-2
31	(5)	(III-7)	W-1	(N-2)	S-2
32	(6)	(III-8)	W-1	(N-6)	S-2
33	(7)	(III-9)	W-2	(N-3)	S-2
34	(8)	(III-10)	W-1	(N-7)	S-2
35	(9)	(III-11)	W-1	(N-5)	S-2/S-3= (80/20)
36	(10)	(III-12)	W-1	(N-4)	S-2
37	(11)	(III-13)	W-2	(N-2)/(N-3)= 50/50	S-2/S-3= (80/10)
38	(12)	(III-14)	W-1	(N-5)	S-2
39	(13)	(III-15)	W-1	(N-3)	S-2
40	(14)	(III-16)	W-1	(N-1)	S-2
41	(15)	(III-17)	W-1	(N-2)	S-2/S-3= (70/30)
42	(17)	(III-18)	W-2	(N-6)	S-2
43	(18)	(III-23)	W-2	(N-1)	S-2
44	(19)	(III-25)	W-1	(N-7)	S-2
45	(21)	(III-28)	W-1	(N-7)	S-2
46	(22)	(III-31)	W-1	(N-1)	S-2
47	(23)	(III-36)	W-1	(N-1)	S-2
48	(24)	(III-42)	W-2	(N-2)	S-2
49	(26)	(III-44)	W-1	(N-3)	S-1/S-2= (5/95)
50	(28)	(III-46)	W-1	(N-3)	S-2/S-3= (90/10)
51	(31)	(III-47)	W-1	(N-4)	S-1/S-2= (5/95)
52	(32)	(III-1)/(III-48)= 50/50	W-1	(N-5)	S-2
53	(33)	(III-49)	W-1	(N-2)	S-2
54	(34)	(III-1)/(III-50)= 50/50	W-1	(N-3)	S-2
55	(35)	(III-53)	W-2	(N-1)	S-2
56	(36)	(III-1)/(III-54)= 50/50	W-1	(N-6)	S-2/S-4= (95/5)

[0269]

[表10]

表10

実施例	(A)樹脂	(B)光酸発生剤 (重量比)	(C)界面活性剤	(D)塩基性化合物 (重量比)	溶剤 (重量比)
57	(37)	(Ⅲ-1)/(Ⅲ-55)= 50/50	W-1	(N-4)	S-1/S-2= (10/90)
58	(38)	(Ⅲ-59)	W-1	(N-7)	S-2
59	(39)	(Ⅲ-60)	W-1	(N-5)	S-2
60	(40)	(Ⅲ-61)	W-2	(N-6)	S-2/S-5= (95/5)
61	(41)	(Ⅲ-62)	W-1	(N-2)	S-2
62	(24)	(Ⅲ-1)/(Ⅲ-63)= 50/50	W-1	(N-4)	S-1/S-2= (40/60)
63	(25)	(Ⅲ-1)/(Ⅲ-64)= 50/50	W-1	(N-5)	S-2/S-3= (50/50)
64	(26)	(Ⅲ-1)/(PAG4- 1)= 50/50	W-4	(N-6)	S-2
65	(27)	(Ⅲ-1)/(PAG4- 2)= 50/50	W-1	(N-5)	S-2
66	(28)	(Ⅲ-1)/(Ⅲ-5)= 50/50	W-1	(N-7)	S-2/S-6= (95/5)
67	(29)	(Ⅲ-1)/(PAG7- 1)= 50/50	W-3	(N-2)	S-2/S-3= (50/50)
68	(30)	(Ⅲ-1)/(PAG5- 2)= 50/50	W-1	(N-3)	S-2/S-7= (95/5)
69	(26)	(Ⅲ-1)/(PAG5- 2)= 50/50	W-1	(N-4)	S-2
比較例4	(1)	(PAG4-1)	W-1	(N-2)	S-2
比較例5	(26)	(PAG4-1)	W-2	(N-3)	S-1/S-2= (5/95)
比較例6	(Ⅲ-1-(エトキシ)エトキシ)スチレン/α-ヒドロキシステレン (95/5)	(Ⅲ-1)	W-1	(N-2)	S-2

【0270】尚、上記表中、界面活性剤の略号は、以下を意味する。

W-1：メガファックF176（大日本インキ（株）製）（フッ素系）

W-2：メガファックR08（大日本インキ（株）製）（フッ素及びシリコン系）

W-3：ポリシロキサンポリマーKP-341（信越化学工業（株）製）（シリコン系）

W-4：トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製）

【0271】上記表中、塩基性化合物の略号は、以下を意味する。

N-1：1，5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン

N-2：2，4，5-トリフェニルイミダゾール

N-3：N-ヒドロキシエチルピペリジン

N-4：2，6-ジイソプロピルアニリン

N-5：ジシクロヘキシルメチルアミン

N-6：ヘキサメチレントトラミン

N-7：1，8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン

【0272】更に、溶剤の略号は、以下を意味する。

S-1：乳酸エチル

S-2：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

S-3：プロピレングリコールモノメチルエーテル

S-4：2-ヘプタノン

S-5：エチルエトキシプロピオネート

S-6：γ-ブチロラクトン

S-7：酢酸ブチル

【0273】上記にて得られた組成物の透過率、DOF（デフォーカスラチチュード）及びLER（ラインエッジラフネス）について下記の通り評価した。評価結果を表11～12に示す。

【0274】（1）透過率測定

これらのポジ型レジスト組成物をMgF<sub>2</sub>基板にスピニングし、ホットプレートを用いて100℃で90秒間ベークし、厚さ200nmのレジスト層をMgF<sub>2</sub>基板上に作成した。真空紫外光度計（日本分光製、VUV200S）を用いて157nmにおける透過率を測定した。

【0275】（2）DOF（デフォーカスラチチュード）評価

スピニングによりシリコン基板に反射防止膜（ARC25：ブリューワーサイエンス社製）を600オングストローム均一に塗布し、190℃、240秒間加熱乾燥を行なった。その後、各ポジ型レジスト組成物をスピニングで塗布し、120℃、90秒間加熱し、厚さ0.3μmのレジスト膜を得た。得られたレジスト膜に対し、Canon社KrFエキシマステッパー（FPA-3000EX5：NA0.60）を用い画像形成を行い、110℃、90秒にて後加熱した後、0.262

30

40

50

NのTMAH水溶液で現像することにより、0.20 $\mu$ mのL/Sパターンを形成させた。0.20 $\mu$ mのラインアンドスペース(=1/1)を再現する露光量において0.20 $\mu$ mのデフォーカスラチチュード(DOF)を観察した。

【0276】(3)LER(ラインエッジラフネス)評価

LER(ラインエッジラフネス)の評価は、測長走査型電子顕微鏡(CD-SEM)を使用して、0.20 $\mu$ mのラインアンドスペース(=1/1)のエッジについて計測した。測定モニター内で、パターンエッジを複数位置で検出し、その検出位置のバラツキの分散(3 $\sigma$ )をエッジラフネスの指標とした。値は小さいほど好ましい。

【0277】

【表11】

表11

実施例	透過率 @157 $\mu$ m[%]	DOF[ $\mu$ m]	LER
27	42	0.7	4.5
28	49	0.7	4.3
29	46	0.7	4.1
30	45	0.8	3.8
31	47	0.7	3.6
32	42	0.7	3.7
33	46	0.8	3.5
34	44	0.6	3.8
35	41	0.7	3.9
36	45	0.8	4.1
37	47	0.7	4.0
38	43	0.9	4.3
39	45	0.8	4.2
40	42	0.8	4.4
41	48	0.7	4.1
42	49	0.7	3.6
43	46	0.7	3.8
44	45	0.8	3.9
45	44	0.7	3.8
46	46	0.8	3.6

【0278】

【表12】

表12

実施例	透過率 @157 $\mu$ m[%]	DOF[ $\mu$ m]	LER
47	47	0.8	3.7
48	45	0.7	3.4
49	46	0.7	3.7
50	42	0.8	3.5
51	48	0.7	3.6
52	49	0.7	3.5
53	46	0.7	3.4
54	45	0.8	3.4
55	45	0.8	3.6
56	47	0.7	3.5
57	48	0.7	3.8
58	46	0.8	3.7
59	45	0.7	3.6
60	43	0.8	3.8
61	47	0.8	3.7
62	46	0.7	3.6
63	46	0.9	4.3
64	45	0.7	4.2
65	47	0.8	4.1
66	46	0.7	4.1
67	45	0.8	4.1
68	46	0.7	3.9
69	48	0.7	3.8
比較例4	34	0.4	6.8
比較例5	35	0.5	5.6
比較例6	18	0.6	10.5

【0279】表11~12の結果より、本発明の組成物は、透過率が高く、デフォーカスラチチュードが広く、またラインエッジラフネスが発生し難いことが判る。

【0280】スピンコーターによりシリコン基板上に反射防止膜(ARC25、ブリュウサイエンス社製)を600オングストローム均一に塗布し、190℃、240秒間乾燥を行った。その後、各ポジ型レジスト組成物をスピンコーターで塗布した後、120℃、90秒間乾燥を行い、厚さ0.12 $\mu$ mのレジスト膜を得た。得られたレジスト膜に対し、密着型露光用マスクを介して、157nmのレーザー照射装置VUVES-4500(リソテックジャパン社製)を用いて、1~100mJ/cm<sup>2</sup>の範囲の露光量を照射した。露光後、110℃、90秒間、ホットプレートで加熱し、0.262NのTMAH水溶液で現像処理を行うことにより、0.35 $\mu$ mのL/Sパターンを形成させた。0.35 $\mu$ mのラインアンドスペース(1/1)を再現する露光量に於いて、下記の通りLER(ラインエッジラフネス)、裾引き形状を観察した。

【0281】(4)LER(ラインエッジラフネス)評価

LER(ラインエッジラフネス)の評価は、測長走査型電子顕微鏡(CD-SEM)を使用して、0.35 $\mu$ mのラインアンドスペース(1/1)のエッジについて測定した。測定モニター内で、パターンエッジを複数位置で検出し、その検出位置のバラツキの分散(3 $\sigma$ )をエッジラフネスの指標とした。値は小さいほど好ましい。

【0282】(5)裾引き形状評価

寸法サイズ0.35 $\mu$ mのラインアンドスペースパターンを、SEM((株)日立製作所製S-8840)によ

り観察し、図1に示される裾引き形状の程度を下記式によって評価した。数値が小さい程、裾引きの程度が小さいことを示す。

式  $(B-A) / 2B \times 100 (\%)$

【0283】(6) ネガ化評価

各ポジ型レジスト組成物を、スピンコーターにより、ヘキサメチレンジシラザン処理を施したシリコンウエハー上に塗布し、120℃で90秒間ホットプレート上で加熱乾燥して、膜厚0.1μmのレジスト膜を得た。得られたレジスト膜に対し、157nmのレーザー照射装置

\*い、1mJ/cm<sup>2</sup>～100mJ/cm<sup>2</sup>の範囲の露光量を照射した。露光後、110℃90秒間、ホットプレートで加熱し、0.262NのTMAH水溶液で現像処理を行なった。現像後に膜厚を測定し、50mJ/cm<sup>2</sup>～100mJ/cm<sup>2</sup>の高露光量領域において、レジスト膜が完全に溶解しているものを○、残膜が見られるものを、ネガ化の懸念があるとして×とした。上記評価結果を下記表13に示す。

【0284】

【表13】

表13

	LER	裾引き形状	ネガ化		LER	裾引き形状	ネガ化
実施例27	5.0	14	○	実施例51	5.9	15	○
実施例28	5.2	13	○	実施例52	5.0	16	○
実施例29	6.1	15	○	実施例53	5.2	14	○
実施例30	5.9	13	○	実施例54	4.9	15	○
実施例31	5.0	14	○	実施例55	5.1	15	○
実施例32	4.9	15	○	実施例56	5.2	16	○
実施例33	5.1	15	○	実施例57	6.1	15	○
実施例34	4.9	16	○	実施例58	5.9	14	○
実施例35	5.0	15	○	実施例59	5.0	13	○
実施例36	5.2	14	○	実施例60	4.9	13	○
実施例37	4.9	13	○	実施例61	5.1	13	○
実施例38	5.1	13	○	実施例62	4.9	15	○
実施例39	4.9	13	○	実施例63	5.0	15	○
実施例40	5.0	15	○	実施例64	5.2	13	○
実施例41	5.2	15	○	実施例65	6.1	14	○
実施例42	6.1	13	○	実施例66	5.9	13	○
実施例43	5.9	14	○	実施例67	5.0	15	○
実施例44	5.0	13	○	実施例68	5.3	15	○
実施例45	4.9	15	○	実施例69	5.2	13	○
実施例46	5.1	15	○	比較例4	9.3	30	×
実施例47	4.9	13	○	比較例5	10.8	3.5	×
実施例48	5.0	14	○	比較例6	—	—	○
実施例49	5.2	13	○				
実施例50	6.1	13	○				

【0285】表13から、本発明のポジ型レジスト組成物は、ラインエッジラフネスが小さく、裾引きが小さく、ネガ化の評価においてレジスト膜が実質的に完全に溶解していることが判る。

【0286】

【発明の効果】本発明により、160nm以下、特にF2エキシマレーザー光(157nm)の短波長においても十分な透過性を示し、デフォーカスラチチュードが広

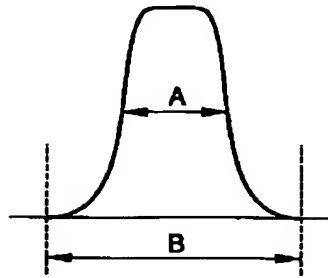
く、ラインエッジラフネスが発生し難く、ラインアンドスペースパターン of 裾引きが小さく、現像液で現像した際にレジスト膜が実質的に完全に溶解してネガ化の懸念のないポジ型レジスト組成物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例の裾引きの評価に使用する裾引き形状を表す図である。



【図 1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 児玉 邦彦  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
真フィルム株式会社内

(72)発明者 佐々木 知也  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
真フィルム株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AA04 AB16  
AC04 AC08 AD03 BE07 BE10  
BG00 CB08 CB10 CB14 CB16  
CB41 FA17

**THIS PAGE BLANK (USP)**